Série B
N° d'ordre : 14

THÈSES

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE RENNES

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Claude Roger GUERILLOT

Assistant à la Faculté des Sciences de Rennes

1ère THESE - *ETUDE THEORIQUE ET EXPERIMENTALE DE LA FORCE ACIDE ET DE L'HYDROLYSE ALCALINE DES PHTALIMIDES.*

2ème THESE - *Propositions données par la Faculté.*

Soutenues le 11 Mai 1957, devant la Commission d'Examen.

M. Le Doyen SCHMITT — *Président*
MM. PULLMAN, VENE, LE MOAL — *Examinateurs*

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549208_0098

Série B
N° d'ordre : 14

THÈSES

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE RENNES

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Claude Roger GUERILLOT

Assistant à la Faculté des Sciences de Rennes

1ère THESE - *ETUDE THEORIQUE ET EXPERIMENTALE DE LA FORCE ACIDE ET DE L'HYDROLYSE ALCALINE DES PHTALIMIDES.*

2ème THESE - *Propositions données par la Faculté.*

Soutenues le 11 Mai 1957, devant la Commission d'Examen.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

M. Le Doyen SCHMITT — *Président*
MM. PULLMAN, VENE, LE MOAL — *Examinateurs*

Doyen	M.	SCHMITT
Assesseur	M.	POISSON
Doyens Honoraires	MM.	BOUZAT, MILON, TREHIN
Professeurs Honoraires	MM.	BOUZAT, CONDUCHE, TREHIN, ROHMER.

P R O F E S S E U R S

MM.	ANTOINE	)
Me le	CHARPENTIER	)
M.	VASILESCO	) MATHEMATIQUES
M.	MARTIN	)
M.	PAUC	)
MM.	FREYMANN	)
	SCHMITT	) PHYSIQUE
	RAVILLY	)
MM.	SALMON-LEGAGNEUR	)
	VENE	) CHIMIE
	LE MOAL	)
	DUNOYER	)
MM.	POISSON	) - Zoologie
	MILON	) - Géologie
	HAGENE	) - Botanique
	Des ABBAYES	) - Botanique

MAITRES DE CONFERENCES

Melle	LIBERMANN	- Mathématiques -
MM.	BRILLOUET	
	RAFFIN	
Mme.	COUTURE	- Physique -
MM.	VIGNERON	
	LE BOT Jean	
	BOULLOUD	
MM.	LEVAS	- Chimie -
	HAGENMULLER	
	GRILLOT	
MM.	GODET	- Zoologie -
	RICHARD	
	VAUGIEN	
MM.	VILLERET	- Botanique -
	EYME	
Melle.	RENAUD	- Géologie -

SECRETAIRE des FACULTES : M. ROUSSEAU.

A mon Maître

MONSIEUR LE PROFESSEUR VENE

Hommage de mon profond respect.

ETUDE THEORIQUE ET EXPERIMENTALE DE LA FORCE ACIDE ET DE L'HYDROLYSE ALCALINE DES PHTALIMIDES

Introduction

Le problème de l'influence des substituants du noyau benzènique sur la réactivité d'un cycle latéral a été particulièrement étudié au laboratoire de Chimie Organique de la Faculté des Sciences de RENNES.

L'interprétation qualitative de cette influence peut se faire par la théorie, aujourd'hui classique, des effets inductifs et mésomères (1) des substituants lorsque la structure du cycle latéral ne laisse place à aucune équivoque quant au sens des déplacements électroniques. C'était le cas des phtalides au sujet desquels de nombreuses études ont été effectuées sous la direction du Professeur VENE (2).

En Chimie Organique aromatique les résultats expérimentaux d'une étude cinétique ou d'une étude de force acide conduisent souvent à une vérification de la relation empirique de HAMMETT (3). L'interprétation théorique consiste alors à justifier cette loi empirique et à rendre compte des exceptions que l'on peut rencontrer. C'est ainsi que, dans une étude récente (4) sur les acides o-toluiques, PELTIER a pu interpréter, à l'aide de la théorie des effets, l'influence de la nature et de la position des substituants.

Si, au contraire, la structure du cycle latéral ne permet pas de déterminer avec une grande probabilité le sens des déplacements électroniques provenant d'une substitution sur le cycle benzènique, comme c'est le cas pour les phtalimides, il y aura lieu de faire appel à une méthode plus quantitative. La répartition électronique dans la molécule sera alors étudiée par une méthode de la Chimie Théorique, la méthode L.C.M.O. par exemple. De plus l'emploi d'une telle méthode permet d'évaluer l'énergie des électrons mobiles de la molécule.

Nous avons donné une interprétation théorique (5) de la relation de HAMMETT et montré que l'on pouvait, soit en comparant les énergies électroniques des deux formes en équilibre dans le cas de la force acide, soit en appliquant une méthode dérivée de la méthode de WHELAND (6), calculer théoriquement les constantes σ de HAMMETT. Nous avons montré également que la constante ρ pouvait être déterminée uniquement par des mesures concernant le dérivé non substitué, à condition que ces mesures mettent nettement en évidence l'influence du milieux sur le processus chimique étudié.

La molécule de phtalimide étant entièrement conjuguée, il est possible, en lui appliquant la méthode L.C.M.O. de calculer une valeur approchée de son énergie électronique et d'évaluer la variation de cette énergie après une substitution sur le noyau benzènique.

Le cycle latéral du phtalimide possède une réactivité complexe : il est susceptible de s'ouvrir par hydrolyse acide ou alcaline pour donner soit un acide phtalique, soit un acide phtalamique; de plus, l'hydrogène lié à l'azote est assez mobile pour que le phtalimide soit un acide faible.

Nous aurons donc à distinguer l'influence des substituants sur chacune de ces réactions. Cette interprétation se fera en deux temps :

Détermination de la constante ρ par des expériences faites sur le dérivé non substitué.

Détermination des constantes σ par comparaison de l'influence des substituants sur les deux termes du processus chimique, ion et molécule neutre pour l'ionisation, complexe et molécule initiale pour l'hydrolyse.

Nous diviserons, en conséquence, notre exposé en trois parties :

Dans une première section nous grouperons différentes études indispensables à l'expérimentation ou à l'interprétation de la force acide et de l'hydrolyse alcaline et qui, soit en raison de leur brièveté, soit en raison de leur caractère purement bibliographique, soit encore en raison de leur importance générale dans cette étude, ne sauraient faire l'objet de sections indépendantes ni être intégrées dans les sections ultérieures.

Cette section comprendra donc :

D'une part

a) Un exposé de la préparation des phtalimides

b) Une étude de leur solubilité dans les solvants hydroalcooliques et hydrodioxanniques.

c) Une étude des constantes d'autoprotolyse des solvants hydroalcooliques en fonction de leur titre alcoolique et de la température.

D'autre part

Un exposé de la méthode L.C.M.O. et de son application aux phtalimides.

La seconde section contiendra l'étude de la force acide des phtalimides Elle se composera essentiellement d'une étude classique et thermodynamique du phénomène au cours de laquelle nous nous efforcerons de déterminer des relations empiriques définissant la variation d'énergie libre correspondant à l'équilibre d'ionisation en fonction de la température et de la constante diélectrique du milieu; et d'une étude théorique dans laquelle nous comparerons les énergies électroniques des molécules neutres et des ions correspondants, ces énergies étant calculées par une méthode L.C.M.O.

Enfin, la troisième partie sera réservée à l'étude de l'hydrolyse alcaline des phtalimides. A l'aide des données cinétiques concernant le dérivé non substitué nous chercherons à préciser le stade déterminant du mécanisme de réaction.

Ce mécanisme étant admis il nous conduira à postuler un complexe de transition qui, à son tour, nous permettra de calculer les σ correspondant aux différents substituants.

Le cycle latéral imidique présentant deux points d'attaque possibles chaque substituant possédera deux σ . Les mesures cinétiques ne permettant pas de distinguer entre les deux points d'attaque l'interprétation ne revêtira pas la forme classique de la relation de HAMMETT.

Nous déterminerons ρ par des expériences sur le dérivé non substitué puis, à l'aide des σ calculés théoriquement nous calculerons les constantes de vitesse globales, sommes des constantes de vitesse correspondant à chaque point d'attaque. Ce sont ces constantes de vitesse globales qui sont accessibles à l'expérience cinétique et ce sont elles que nous comparerons aux résultats de l'étude théorique à l'aide d'une modification de la représentation classique de la relation de HAMMETT.

Ces recherches ont été effectuées au laboratoire de Chimie Organique de la Faculté des Sciences de Rennes, dirigé par Monsieur le Professeur VENE. Je tiens à exprimer à mon cher Maitre ma profonde gratitude pour les conseils, les encouragements qu'il m'a toujours prodigués.

Je prie Monsieur le Professeur BAUER, en remerciement des conseils qu'il a bien voulu me donner, d'agréer l'hommage de mon profond respect

Je remercie Monsieur le Professeur SCHIMITT, Doyen de la Faculté des Sciences de Rennes, d'avoir bien voulu accepter la présidence du jury de cette thèse.

Je tiens également à remercier ici Monsieur le Professeur PULLMAN, qui a guidé de ses conseils mes premiers pas en Chimie Théorique. Sans lui ce travail n'aurait pu être mené à son terme.

Je remercie Messieurs les Professeurs SALMON-LEGAGNEUR, LE MOAL et MARTIN pour l'accueil bienveillant qu'ils m'ont toujours réservé.

1 C.K. INGOLD "Structure and Mechanisms in Organic Chemistry" Cornell N - Y. (1953) p. 61 à 92.

2 J TIROUFLET Thèse . Paris (1952) série A N° 2455.
J VENE et J. TIROUFLET Bull. Soc. Chim France 1954 211, 220

3 L P. HAMMETT J Am Chem Soc 59 96 (1937

4 D PELTIER Thèse Rennes 1956

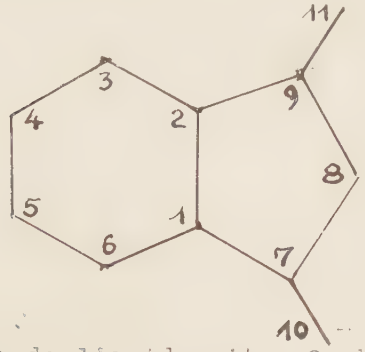
5 C.R. GUERILLOT Comptes rendus Ac. Sc. 242 2565, 2723 (1956)

6 G.W. WHELAND J. Am. Chem. Soc. 64 900 (1942)

ETUDES PRELIMINAIRES

I-A-1 Préparation des phtalimides

Nous rappellerons tout d'abord les méthodes de préparation des phtalimides. Ces méthodes étaient connues et nous nous bornerons à en indiquer rapidement le principe



Les sommets du squelette du phtalimide sont numérotés conformément au schéma ci contre La substitution sur le noyau benzènique pourra donc se faire soit en 3, soit en 4

Les phtalimides de la série 3 ont été préparés suivant le processus

nitration de l anhydride phtalique (1)
purification et déshydratation par l'anhydride acétique de l'acide nitro-3 phtalique (II) obtenu par nitration. Ces opérations sont décrites en détails par TIROUFLET (1)

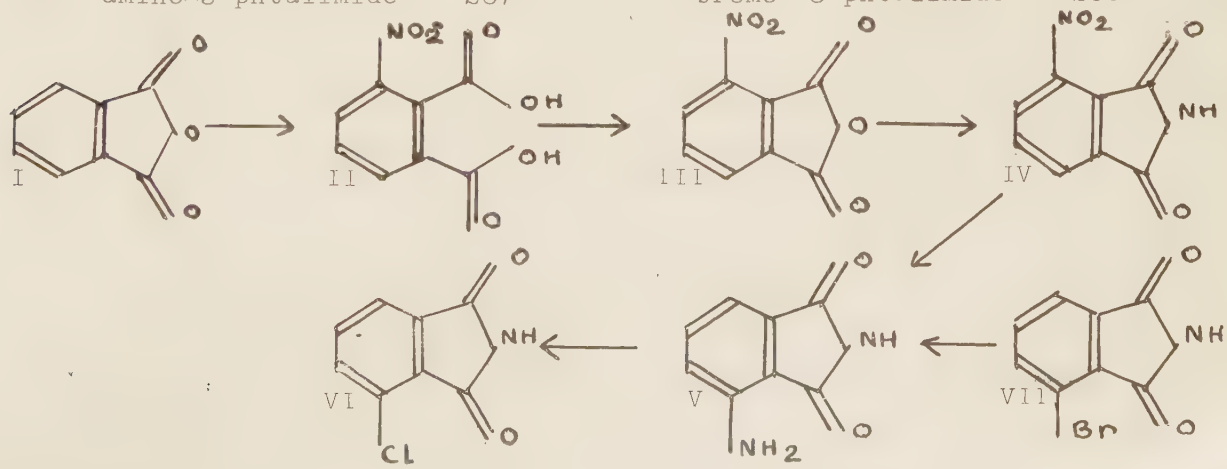
Le nitro-3 phtalimide est obtenu par action de l'ammoniaque sur l'anhydride nitro-3 phtalique. Dans un ballon chauffé au bain de sable, muni d'un réfrigérant et d'un agitateur, on chauffe vers 250° un mélange de 300 grammes d'anhydride nitro-3 phtalique et de 340 grammes d'ammoniaque à 22° Baumé. Le mélange réactionnel se prend en masse puis se liquéfie à nouveau. On coule alors dans un mortier et on laisse refroidir. Après broyage et recristallisation dans l'alcool nous avons obtenu 200 grammes de nitro-3 phtalimide (IV) fondant à 216°. Le rendement est de 66%.

L'amino-3 phtalimide (V) est obtenu par réduction au chlorure stanneux en milieu chlorydrique du nitro-3 phtalimide. Dans un ballon muni d'un agitateur, on ajoute à 440cc d'acide chlorydrique concentré 90 grammes de chlorure stanneux, 60 grammes d'eau et 15 grammes de nitro-3 phtalimide. La température s'élève tandis que l'imide se dissout et la réaction est pratiquement terminée au bout de 10 minutes. L'amino-3 phtalimide se sépare par refroidissement dans la glace. Il est lavé à l'eau sur le filtre puis recristallisé dans l acide acétique Nous avons obtenu 12 grammes d'amino-3 phtalimide fondant à 265°.

- Les dérivés halogenés sont obtenus à partir de l'amino-3 phtalimide par diazotation Nous avons obtenu, à partir de 10 grammes d'amino-3 phtalimide, 2,6 grammes de chloro-3 phtalimide (VI) fondant à 233-4°, et, à partir de 6 grammes d'amino-3 phtalimide, 3,5 grammes de bromo-3 phtalimide (VII) fondant à 261-2°.

TIROUFLET, ROBIN et GUYARD (2) indiquent pour les phtalimides substitués en 3 les points de fusion suivant

nitro-3 phtalimide	218°	chloro 3 phtalimide	236°
amino-3 phtalimide	267°	bromo 3 phtalimide	260°



Les phtalimides de la serie 4 ont été préparés de la façon suivante

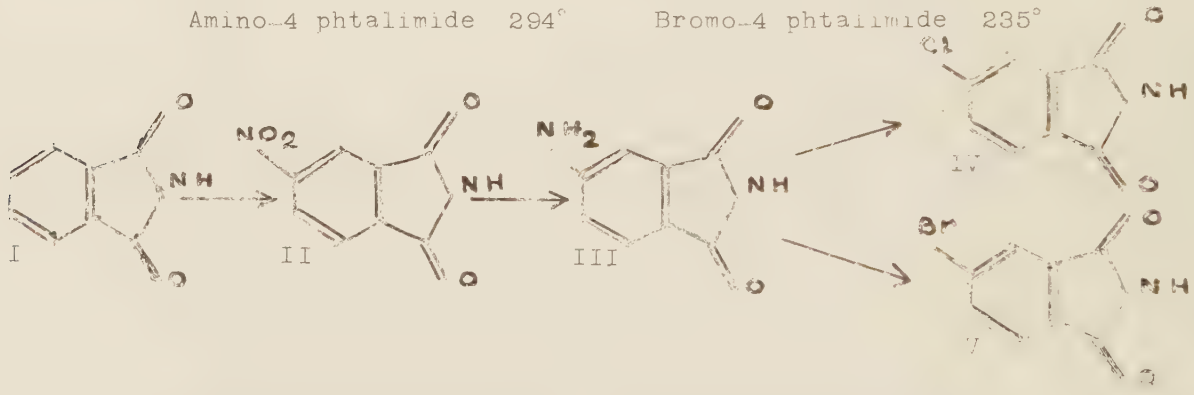
La nitration du phtalimide (1) est effectuée (3) en ajoutant 300 grs de phtalimide à un mélange de 360 cc d'acide nitrique (d = 1,44) et 2100 cc d'acide sulfurique fumant. Le ballon est plongé dans un bain de glace et l'addition réglée de façon telle que la température du mélange réactionnel soit maintenue entre 10 et 15°. Après un repos d'une nuit le mélange est versé sur 6750 grammes de glace pilée, sous bonne agitation et sans dépasser une température de 20°. Le précipité est lavé quatre fois avec 3000 cc d'eau glacée. Après recristallisation dans 4000 cc d'alcool nous avons obtenu 300 grammes de nitro-4 phtalimide (2) fondant à 199°, soit un rendement de 77%.

L'amino-4 phtalimide (III) est obtenu par reduction du nitro-4 phtalimide par le chlorure stanneux. Dans un ballon muni d'un agitateur on additionne à 3300 cc d'acide chlorhydrique à 21° Baumé 450 cc d'eau, 150 grammes de nitro-4 phtalimide et 675 grammes de chlorure stanneux pulvérisé. La température s'élève, le dérivé nitré se dissout puis l'amine se sépare. Le précipité est recueilli après refroidissement au bain de glace. Il est alors lavé sur le filtre à l'eau chaude puis recristallisé dans l'alcool. Nous avons ainsi obtenu 92 grammes d'amino-4 phtalimide fondant à 294°, soit un rendement de 74%.

Les dérivés halogénés sont préparés par diazotation. Les rendements sont assez faibles : 15% pour le chloro-4 phtalimide (IV), 12% pour le bromo-4 phtalimide (V). Les points de fusion ont été trouvés égaux respectivement à 213 et 236-7.

TIROUFLET, ROBIN et GUYARD (2) indiquent pour les points de fusion des phtalimides de la série 4 :

Nitro-4 phtalimide	200°	Chloro-4 phtalimide	212°
Amino-4 phtalimide	294°	Bromo-4 phtalimide	235°



I A 2 Constante d'autoprotolyse des mélanges eau-éthanol

Nous entendrons par constante d'autoprolyse la constante correspondant à l'équilibre

I-1/ $$SH = S^- + H^+$$

où S^- est la base conjuguée du proton H dans la molécule SH

Dans le cas des mélanges eau-éthanol nous aurons deux équilibres du type I I' à envisager

I-2/ $$H_2O = OH^- + H^+$$

I-3/ $$C_2H_5OH = C_2H_5O^- + H^+$$

Toutefois, le pK de l'éthanol étant égal à 19,5, nous pourrons admettre que, sauf pour un solvant presque purement alcoolique, le solvant n'intervendra dans l'équilibre ionique de la solution que par l'intermédiaire de l'équilibre I-2/. Cet équilibre est défini par la relation

I-4/ $$\frac{[H^+]\ [OH^-]}{[H_2O]}\ \gamma_{H^+}\ \gamma_{OH^-} = K$$

γ étant un coefficient d'activité

Dans les conditions de concentrations relatives en eau et en alcool envisagées plus haut, la concentration en molécules neutres OH_2 peut être considérée comme constante et la relation I-4/ peut se mettre sous la forme

I-5/ $$[H^+]\,[OH^-]\;\gamma_{H^+}\;\gamma_{OH^-} = K'_s$$

Cette nouvelle "constante" K' est une constante d'équilibre. Elle ne diffère de K que par un facteur multiplicatif. De même pK_s ne diffère de pK_w que par une constante additive. Nous pourrons donc écrire

I-6/ $$2{,}303\ RT\ pK_s = \Delta F$$

et associer à chaque valeur de pK_s une certaine variation d'énergie libre ΔF évaluée en kcal/mol

L'énergie I-2/ étant un équilibre ionique nous admettrons que la variation d'énergie libre ΔF peut être décomposée en deux termes dont l'un est une fonction linéaire de l'inverse de la constante. Un tel partage est évidemment assez formel. Toutefois il est possible de le justifier (voir infra page 22 à 27). Nous écrirons donc

I-27/ $$\Delta F = \Delta F_m + \Delta F_{ext}$$

où ΔF_m est indépendant de la constante diélectrique D

ΔF_{ext} est une fonction linéaire de D^{-1}

Nous admettrons de plus que ΔF_{ext} a pour forme

I-8/ $$\Delta F_{ext} = \frac{A}{D}$$

et que A est indépendant de T. En mettant en évidence les facteurs enthalpique et entropique dans ΔF_m nous pourrons écrire maintenant pK_s sous la forme

I-9/ $$pK_s = \frac{1}{2{,}303\ \frac{RT}{J}}\left(\Delta H_m - T\Delta S_m + \frac{A}{D}\right)$$

Nous nous proposerons maintenant de déterminer ΔH_m, ΔS_m et A par comparaison avec l'expérience. Deux séries indépendantes de résultats expérimentaux sont utilisables

Variation du pK de l'eau pure en fonction de la température (4)
Variation du pK des solvants hydroalcooliques à 25 C en fonction du titre (5)

Nous déterminerons l'ensemble des constantes à l'aide de la première série de résultats et nous comparerons les pK calculés par la formule I-9/ aux pK expérimentaux de la seconde série.

Variation du pK de l'eau pure en fonction de la température :

T	D	pK_s	ΔF
273	88,1	14,940	18,660
278	86,2	14,730	18,737
283	84,3	14,535	18,808
288	82,3	14,345	18,892
293	80,4	14,165	18,981
298	78,5	13,995	19,075
303	76,7	13,838	19,175
308	74,9	13,680	19,275
313	73,1	13,535	19,382
318	71,4	13,390	19,482

Nous obtenons ainsi

ΔH_m = 14,32 kcal/mol.
ΔS_m = -10 ue/mol
A = 140 kcal/mol. D

et l'équation I 9/ se met sous la forme

I-10/ $$pK_S = \frac{2148,82}{T} (14,32 - T\,10^{-2} + 140D^{-1})$$

Les mélanges eau-éthanol seront définis par le rapport du volume de l'éthanol au volume final de la solution, après contraction, à 20°, soit r.

Comparons maintenant les résultats de la seconde série aux valeurs calculées par l'équation I 10/

r	D	pK_S (obs)	pK_S (cal)
0,000	78,5	14,00	13,98
0,245	67,2	14,33	14,19
0,417	58,8	14,57	14,41
0,581	49,0	14,88	14,76
0,728	40,5	15,29	15,20
0,859	32,6	15,91	15,82

Les pK_S (obs) sont entachés d'une erreur voisine de 0,05. Nous admettrons donc que l'équation I-10/ permet de calculer pK_S avec une erreur voisine de 0,10 unités pH En tenant compte de ces marges d'erreur l'accord entre les résultats expérimentaux et les valeurs calculées par l'équation I-10/ est satisfaisant. Nous calculerons donc les constantes d'autoprotolyse des solvants hydroalcooliques utilisés au cours de nos expériences à l'aide de l'équation I 10/

Nous obtenons ainsi

r :	0,30	0,78	0,90
T			
293	14,5	15,6	16,2
298	14,3	15,5	16,1
303	14,1	15,4	16,0
308	14,0	15,3	15,8
318	13,7	15,0	15,6

Les figures I-1 et I-2 représentent l'une l'accord des résultats calculés avec les résultats de GUTBEZAHL et GRUNWALD (5), l'autre la variation de la constante d'autoprolyse des solvants hydro-alcooliques utilisés avec la température

Remarquons maintenant que la nature du second constituant du mélange binaire n'a joué aucun rôle dans l'établissement de l'équation I-10/. Il a été fait implicitement l'hypothèse que le second constituant n'avait d'influence que sur la constante diélectrique. Il en résulte que tout composé susceptible de jouer un rôle identique à celui de l'éthanol dans les mélanges hydro-alcooliques, c'est à dire miscible à l'eau en toute proportion et constituant lui-même un solvant non polaire (ou très peu polaire) formera avec l'eau un solvant binaire dont on pourra calculer le pK à l'aide de la formule I 10/, à condition d'en connaître la constante diélectrique

I-A 3 Solubilité des phtalimides dans les mélanges hydro-alcooliques et hydro-dioxanniques.

Afin de pouvoir effectuer nos mesures de force acide et de vitesse d'hydrolyse dans des conditions de concentration identiques pour tous les phtalimides nous avons déterminé successivement les solubilités des phtalimides dans l'eau pure à 25°, puis nous avons tracé les courbes de solubilité du phtalimide dans les solvants hydro-alcooliques et hydro-dioxanniques

Figure I-1 Comparaison des pK expérimentaux et des pK calculés pour les solvants hydroalcooliques à 25° C

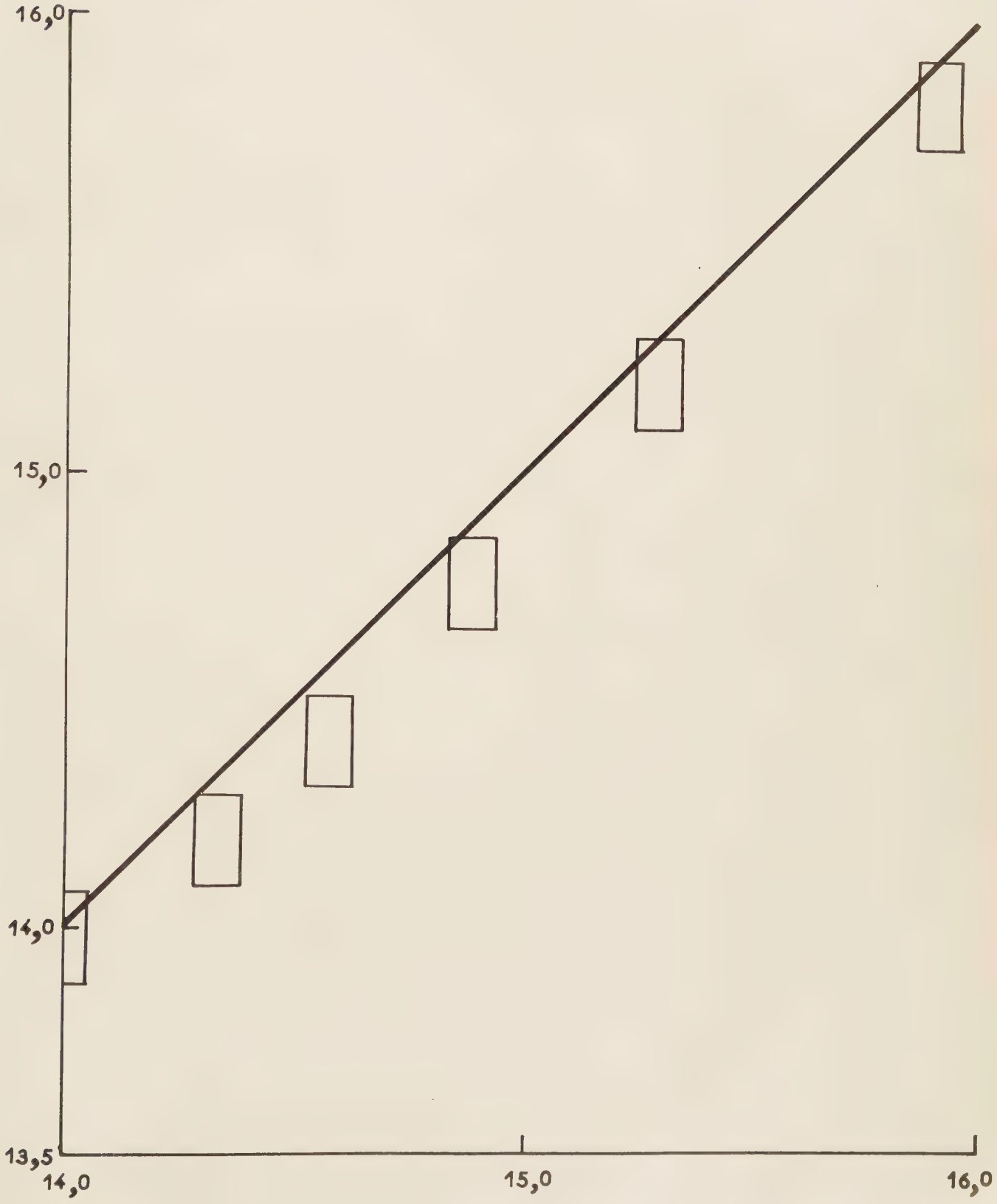


Figure I 2 Variation de la constante d'autoprotolyse des solvants hydroalcooliques avec la température

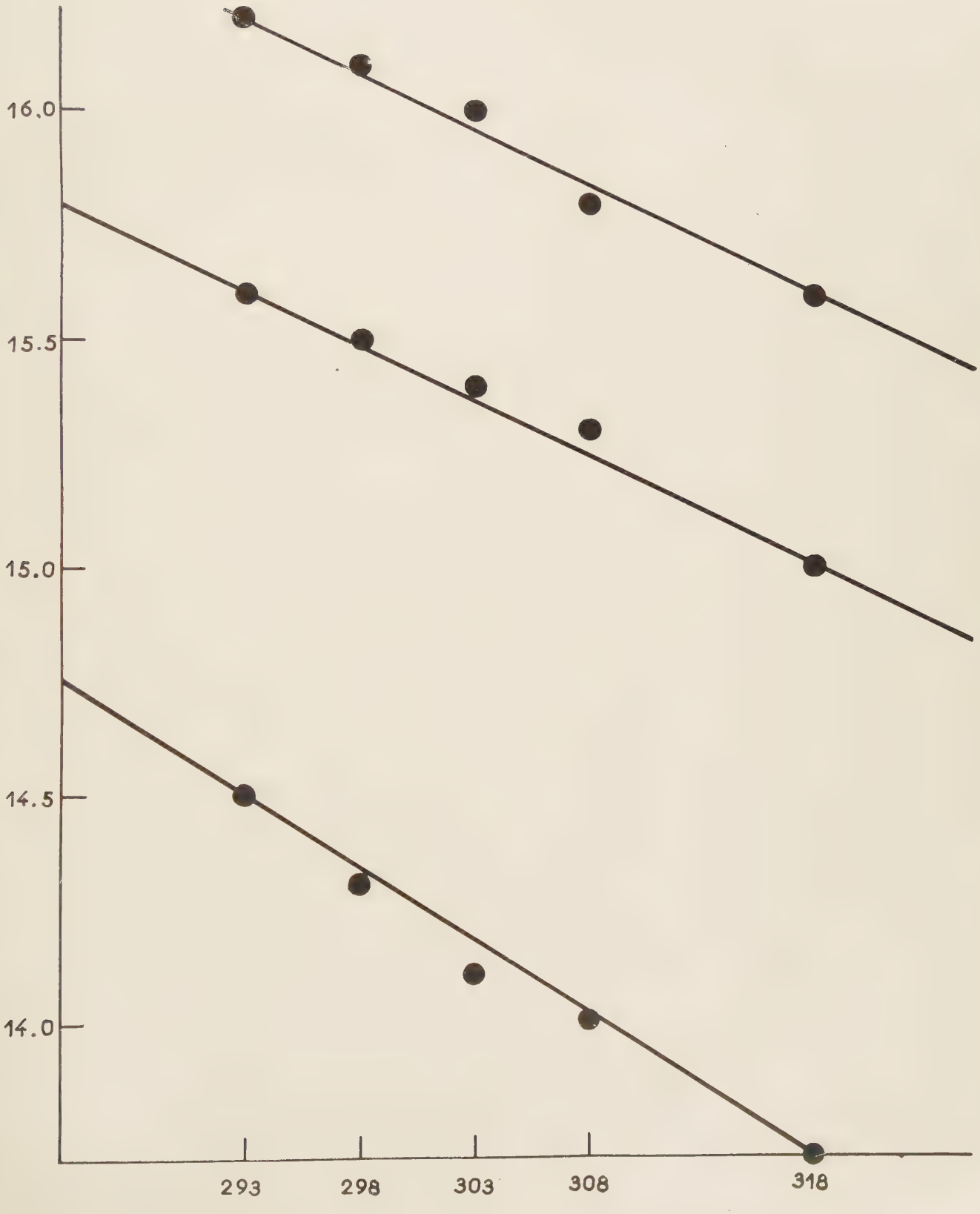
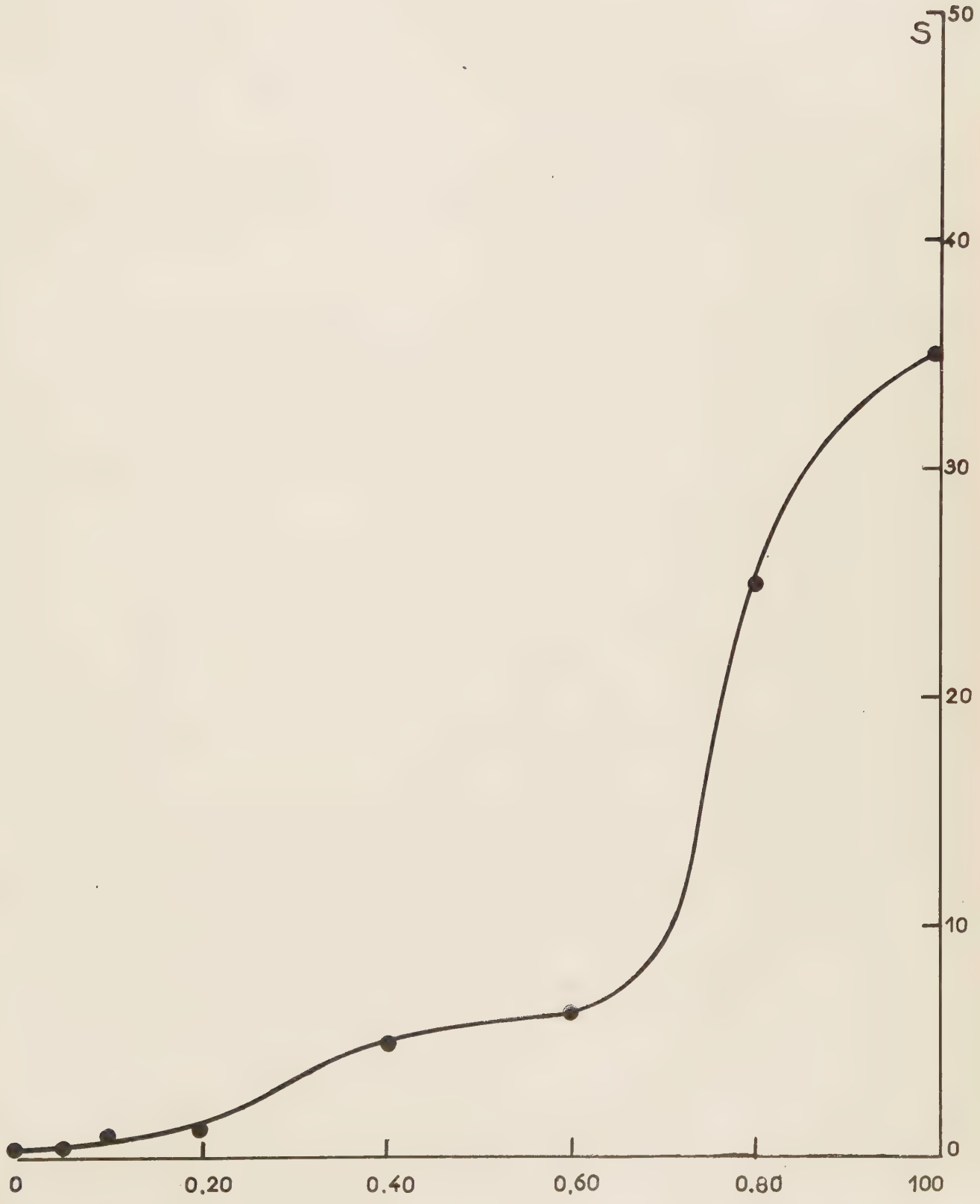


Figure I-3 : Solubilité du phtalimide dans les mélanges hydrodioxanniques



I-A-3a Mode opératoire:

Dans deux petits ballons de 60 cc nous plaçons environ 50 cc de solvant et une quantité de phtalimide un peu supérieure à la quantité saturante à 25°. Les ballons sont bouchés puis plongés dans un bain-marie jusqu'à totale dissolution

L'un de ces ballons est alors placé directement dans un thermostat réglé pour la température de 25°. L'autre est refroidi au-dessous de cette température; on laisse au précipité le temps de se former puis le ballon est placé dans le thermostat

Après 48 heures le contenu de chaque ballon est filtré et un prélèvement de 40 cc est effectué à la pipette. Après évaporation et séchage sous vide le résidu solide est pesé. Son point de fusion est alors contrôlé.

Cette méthode permet d'atteindre l'équilibre de solubilité à partir d'une solution sursaturée et d'une solution non saturée. Si cet équilibre est atteint les poids des résidus obtenus à partir des deux solutions sont égaux.

Soient p le poids du précipité et v le volume de la solution en cc. Les solutions étant très diluées nous admettrons l'égalité du volume du solvant pur et du volume de la solution. La solubilité S, en grammes par litre, est alors

$$S = 10^3 \frac{p}{v}$$

Nous avons déterminé l'erreur relative sur S à l'aide d'une série d'expériences préliminaires sur des quantités connues de phtalimide. Cette erreur relative a été estimée à 7% pour les solubilités de l'ordre de 0,25gr./l et, 0,50% pour les solubilités supérieures à 3grs./litre.

I-3b Solubilités des phtalimides dans l'eau pure :

Le mode opératoire précédent nous a conduits aux résultats suivants pour les solubilités des phtalimides dans l'eau pure à 25° C

Substituant	Solubilité en grammes par litre	Solubilité en moles par litre ($\times 10^3$)
H	0,20 ± 0,01	1,36 ± 0,10
NO_2-3	0,39 ± 0,03	2,02 ± 0,14
NO_2-4	0,41 ± 0,03	2,16 ± 0,15
NH_2-3	0,073 ± 0,005	0,45 ± 0,03
NH_2-4	0,21 ± 0,01	1,26 ± 0,09
CI-3	0,17 ± 0,01	0,94 ± 0,07
CI-4	0,124 ± 0,009	0,68 ± 0,05
Br-3	0,123 ± 0,009	0,54 ± 0,04
Br-4	0,102 ± 0,007	0,45 ± 0,03

I-3c Solubilité du phtalimide dans les mélanges hydro-dioxanniques

Toujours à 25°C et par le même mode opératoire nous avons étudié la solubilité du phtalimide dans les solvants hydro-dioxanniques. Le rapport r conserve la même définition. Nous avons obtenu :

r	Solubilité en grammes par litre
0,00	0,20
0,05	0,33
0,10	0,70
0,20	1 1
0,40	5,0
0,60	6,1
0,80	25
1,00	35

La figure I-3 représente la courbe Solubilité du phtalimide en fonction de r.

I.A.1 Solubilité du phtalimide dans les mélanges hydro-alcooliques

Nous avons mesuré systématiquement la solubilité du phtalimide dans les mélanges hydro-alcooliques. Les mesures ont été faites à 25°. L'alcool utilisé avait été préalablement purifié par distillation sur baryte. Nous avons opéré suivant la technique décrite plus haut. Nous avons obtenu

r	s	r	s	r	s	r	s
0,00	0,200	0,75	4,24	0,84	5,54	0,88	5,72
0,05	0,400	0,80	4,80	0,85	5,83	0,90	5,41
0,10	0,425	0,82	5,00	0,86	5,90	0,95	4,83
0,20	0,525	0,83	5,26	0,87	5,82	1,00	4,60
0,60	2,43						

La figure I-4 représente la courbe $S = f_r$. Cette courbe présente un maximum très net pour r=0,86. Nous avons tracé sur la même figure la courbe $\partial_{Ln}D/\partial T$ en fonction de r. Ces deux courbes présentent une grande similitude. En particulier elles possèdent toutes deux un maximum pour r=0,86. La coïncidence de ces points singuliers n'est sans doute pas fortuite. Il semble que les deux phénomènes soient liés. Cependant il ne semble pas opportun de rechercher une relation empirique entre la solubilité et la dérivée logarithmique de la constante diélectrique par rapport à la température.

ETUDES THEORIQUES PRELIMINAIRES

I.B Etude théorique des phtalimides

L'interprétation théorique de l'influence d'un substituant sur la réactivité d'une molécule conjuguée a fait l'objet de nombreuses discussions. On peut distinguer parmi les théories les plus couramment utilisées deux tendances nettement différentes. La plus ancienne est la théorie anglo-saxonne des "effets". Elle est purement quantitative mais son caractère intuitif permet souvent une représentation séduisante des phénomènes complexes d'interaction électronique. Elle acquiert un aspect plus quantitatif quand on lui adjoint la relation empirique de HAMMETT. Toutefois l'utilisation de cette relation, avec les σ originaux de HAMMETT, présente de grandes difficultés dans le cas des composés conjugués à cycle latéral réagissant [6].

Les théories "électroniques" sont plus récentes. Elles se présentent sous deux aspects : méthode dite de la "mésomérie" et méthode des orbitales moléculaires [7]. Nous avons utilisé une variante de la méthode des orbitales moléculaires, variante dite L C M O.

I.B.1 Principales expressions mathématiques de la méthode L C M O.

La méthode des orbitales moléculaires a été utilisée avec succès pour l'interprétation de la réactivité chimique et des propriétés physiques des systèmes conjugués. Toutefois les calculs croissent très rapidement en complexité technique avec le nombre d'atomes du système conjugué.

Dans la méthode L C A O. (Linear Combination of Atomic Orbitals) les orbitales moléculaires sont exprimées à l'aide de combinaisons linéaires d'orbitales atomiques

$$\psi_i = \gamma_i^j \phi_j$$

où ψ_i est une orbitale moléculaire

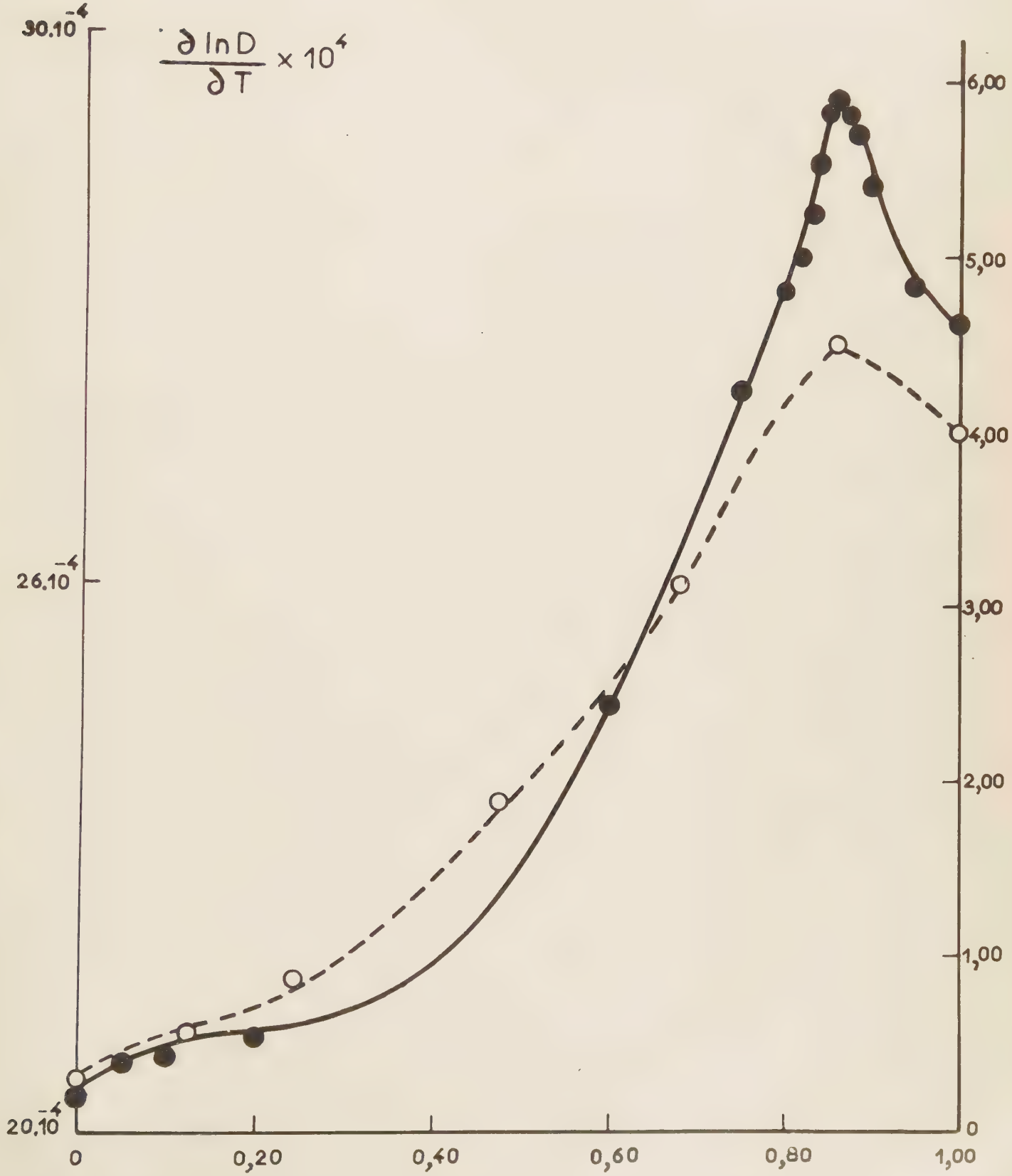
ϕ_j est une orbitale atomique

Figure I-4 : Solubilité du phtalimide dans les mélanges hydroalcooliques

(Courbe I ——●——)

Dérivée logarithmique, par rapport à la température, de la constante diélectrique.

(Courbe II — —○— —)



Les coefficients γ_i^j sont choisis de façon telle que l'énergie électronique totale du système soit minimum. Cette condition est obtenue par une méthode de variation et le problème revient à déterminer les valeurs propres et les vecteurs propres d'une certaine matrice carrée d'ordre p, p étant le nombre d'atomes ou de groupements atomiques possèdant une orbitale π. L'obtention de l'équation résolvante devient alors très difficile quand p devient grand. Cette mise en équation est très simplifiée quand la matrice peut se décomposer en matrices d'ordre inférieur, c'est-à-dire quand la molécule possède un ou plusieurs axes de symétrie.

Lorsque la molécule peut être divisée en deux régions R et S, R et S étant des systèmes conjugués, et que, dans la molécule entière, R et S sont conjugués l'une par rapport à l'autre, il est particulièrement commode d'employer la méthode L.C.M.O. (Linear Combination of Molecular Orbitals).

Soient ψ_i les orbitales moléculaires de R considérée seule et ψ_j celles de S dans les mêmes conditions. Nous aurons :

I-12/ $$\psi_i = a_i^r \phi_r$$

I-13/ $$\psi_j = b_j^s \phi_s$$

ϕ_r et ϕ_s étant les orbitales atomiques des atomes des régions R et S.

Si nous avions construit les orbitales moléculaires Z_l de la molécule entière par la méthode L C M O nous aurions obtenu

I-14/ $$Z_l = c_l^r \phi_r + c_l^s \phi_s$$

où Z_l est une combinaison linéaire des ϕ_r et des ϕ_s.

Les ψ forment une base orthogonale équivalente à celle que forment les ϕ et toute combinaison linéaire des ϕ peut s'exprimer par une combinaison linéaire des ψ puisque ces deux bases sont définies sur le même espace.

Il en résulte que dans l'application de la méthode de variation de l'étude L.C.A.O. de la molécule entière RS il est indifférent de prendre pour fonction de variation une combinaison linéaire des ψ ou des ϕ.

En résumé, la méthode L.C.M.O. se présente ainsi :

Calcul, par la méthode de variation, des orbitales L.C.A.O. des différentes régions de la molécule.

Calcul, par la méthode de variation, des orbitales de la molécule entière en prenant comme fonction de variation une combinaison linéaire des orbitales L.C.A.O. précédemment déterminées pour les différentes régions de la molécule.

C'est sous cette forme que la méthode L.C.M.O. a été primitivement exposée par M.J.S. DEWAR (8). Dans une série ultérieure d'articles (9), M.J.S. DEWAR a exposé un autre aspect de la méthode L.C.M.O. Conservant la première étape du calcul, il obtient maintenant les orbitales de la molécule entière par une méthode de perturbation. C'est ce second procédé que nous avons utilisé.

Nous emploierons les notations suivantes, empruntées à DEWAR :

ϕ_m $m^{ième}$ orbitale moléculaire de R

ψ_n $n^{ième}$ orbitale moléculaire de S

Em, Fn énergie de ϕ_m , ψ_n

Z_p $p^{ième}$ orbitale moléculaire de RS

G_p énergie de Z_p

β_{ij} intégrale de resonance entre les atomes i et j

αk intégrale de COULOMB de l'atome k

Soient H_R et H_S les hamiltoniens correspondants aux régions R et S isolées. DEWAR admet que l'énergie H_{RS} du système global RS est de la forme

I-15/ $$H_{RS} = H_R + H_S + P$$

avec

a/ $S_n^m = \int \phi_m^* \psi_n \, dr$ d/ $P_n^m = \int \phi_m^* P \psi_n \, dr$

I-16/ b/ $S^{m,n} = \int \phi_m^* \phi_n \, dr$ e/ $P^{m,n} = \int \phi_m^* P \phi_n \, dr$

c/ $S_{m,n} = \int \psi_m^* \psi_n \, dr$ f/ $P_{m,n} = \int \psi_m^* P \psi_n \, dr$

DEWAR a démontré que

I-17/ $$S^{m,n} = S_{m,n} = \delta_{m,n}$$

$\delta_{m,n}$ étant le symbole de KRONECKER, $\delta_{m,n} = 0$ pour $m \neq n$ et $\delta_{m,n} = 1$ pour $m = n$

I-18/ $$S_n^m = 0$$

I-19/ $$P^{m,n} = P_{m,n} = 0$$

I-20/ $$P_n^m = \Sigma_{rs} a_r^m b_s^n \beta_{r,s}$$

expression dans laquelle r et s représentent un couple d'atome r dans R, s dans S, directement liés, a_r^m et b_s^n étant les coefficients de leur orbitale atomique conjuguée dans les $m^{ième}$ et $n^{ième}$ orbitales moléculaires de R et S

En tenant compte de ces expressions et en utilisant soit uniquement le premier ordre, soit des ordres plus élevés dans les cas dégénérés, la méthode de perturbation conduit aux expressions suivantes

a/ Il n'y a aucune dégénérescence

I-21/ $$Z_m = \phi_m + \Sigma_n \frac{P_n^m}{E_m - F_n} \psi_n$$

I-22/ $$G_m = E_m + \Sigma_n \frac{P_n^{m\,2}}{E_m - F_n}$$

et les mêmes expressions pour les orbitales de la région S.

b/ La région R possède un niveau dégénéré E_u d'ordre y

Pour tous les niveaux autres que E_u les expressions I-21/ et I-22/ restent valables. Pour le niveau dégénéré nous aurons

I-23/ $$G_u^x = E_u \quad x = 1, 2, 3, \ldots, y-1)$$

I-24/ $$Z_u^x = \phi_u^x$$

puis

I-25/ $$G_u^y = E_u + \Sigma_n \frac{P_n^{u\,2}}{E_u - F_n}$$

I-26/ $$Z_u^y = \phi_u^y + \Sigma_n \frac{P_n^u}{E_u - F_n} \psi_n$$

avec

I-27/ $$P_n^u = \Sigma_{r,s} [\Sigma_x (a_{u,r}^x)^2]^{1/2} b_s^n \beta_{r,s}$$

c) Il y a dégénérescence entre un niveau u de R et un niveau v de S

Le second ordre de la méthode de perturbation conduit à

I-28/ $$G^{+}_{u,v} = E_{u,v} - P^{u}_{v} + 0,5\left[\sum_{n\neq v} \frac{(P^{u}_{v})^2}{E_u - F_n} + \sum_{m\neq u} \frac{(P^{m}_{v})^2}{F_v - E_m}\right]$$

I-29/ $$G^{-}_{u,v} = E_{u,v} + P^{u}_{v} + 0,5\left[\sum_{n\neq v} \frac{(P^{u}_{n})^2}{E_u - F_n} + \sum_{m\neq u} \frac{(P^{m}_{u})^2}{F_v - E_m}\right]$$

I-30/ $$Z^{+}_{u,v} = \phi_u + \psi_v + \sum_{n\neq v} \frac{P^{u}_{n}}{E_u - F_n}\psi_n + \sum_{m\neq u} \frac{P^{m}_{v}}{F_v - E_m}\phi_m$$

I-31/ $$Z^{-}_{u,v} = \phi_u - \psi_v + \sum_{n\neq v} \frac{P^{u}_{n}}{E_u - F_n}\psi_n + \sum_{m\neq u} \frac{P^{m}_{v}}{F_v - E_m}\phi_m$$

d) Quasidégénérescence

Les mêmes formules s'appliqueront dans les cas de quasidégénérescence en prenant une valeur E° telle que l'on ait

I-32/ $$E^{\circ} = 0,5\ (F_v + E_u)$$

L'ensemble des équations I-21/ à I-32/ nous permet de calculer les orbitales Z et leur énergie en fonction des orbitales de régions R et S. Après normalisation, les orbitales Z nous permettront de calculer, par les mêmes expressions qu'en L.C.A.O , les indices de structure et les polarisabilités.

La méthode L.C.M.O., permet de faire varier les valeurs des intégrales de COULOMB et d'échange en fonction des indices de structure. L'introduction du recouvrement est plus complexe. Cependant, sous l'aspect développé ici, sa précision n'est pas suffisante pour justifier de tels traitements. En effet, si les valeurs obtenues pour l'énergie électronique globale de la molécule semblent en général assez bonnes, les énergies des niveaux électroniques et les indices de structure sont plus imprécis.

I-B-2 Choix des paramètres :

Le choix des paramètres est un problème fondamental en Chimie théorique. Si l'accord est à peu près universel quant à la signification des paramètres il n'en est pas de même pour les valeurs de ces paramètres. Il n'est pas nécessaire de connaître les valeurs exactes des paramètres ; toutefois l'évaluation quantitative de la variation, avec la substitution, de la grandeur étudiée dépend de la cohérence quantitative des paramètres.

Il nous semble donc nécessaire de poser, préalablement à tout calcul, des définitions quantitatives des différents paramètres, de façon que la valeur attribuée à telle ou telle intégrale ne varie qu'entre d'étroites limites d'un système conjugué à l'autre.

Nous admettrons que le paramètre coulombien est une fonction

De l'électronégativité de l'atome considéré sous sa forme neutre et dans l'état d'hybridation envisagé.

Du numéro atomique (ou plus exactement des nombres quantiques de l'orbitale atomique conjuguée).

De la charge formelle portée dans la molécule étudiée par l'atome considéré.

Cette définition revient à calculer le supplément coulombien x des hétéroatomes par une formule du type de celle de LAFORGUE (10). Soit, en évaluant x en unités β

$$x = M \, E_X - E_C + 0{,}33 \, Q_X$$

où E_X est l'électronégativité de l'atome X neutre

E_C est l'électronégativité du carbone benzènique

Q_X est la charge formelle de l'atome X dans la molécule étudiée

M est un coefficient qui dépend des nombres quantiques de l'orbitale atomique conjuguée. On peut envisager que M soit lié à la notion de constante d'écran. Nous avons admis pour M les valeurs suivantes *

M = 1,1 pour C, N, O, F,
M = 0,62 pour Cl
M = 0,38 pour Br

Nous obtenons ainsi, pour les atomes neutres, les suppléments coulombiens suivants. Nous y joignons, pour comparaison, les valeurs utilisées par d'autres auteurs

Atome	Electronégativité (11)	Supplément coulombien (en β) a) Cette étude	b) autres auteurs
C	2,45	0,00	0,00
N	3,15	0,77	0,8 (aniline)/0,4 (nitrobenzène)(12) 1,0 (pyridine)/2,0 (nitrobenzène)(13) 2,0 (aminostilbène)(14) 0,48 pyridine /0,67 pyrrol (15) 2,0 isoindole (16) 1,07 aniline, pyridine (17)
O	3,30	1,26	2,0 (fonctions cétone, acide, phénol)(18) 0,8 phenol, nitrobenzène (12) 4,0 (nitrobenzène, acide benzoïque)(13) 1,8 (phénol, nitrobenzène (17)
Cl	3,10	0,40	1,6 (chlorobenzène) (12) 0,8 (chlorobenzène) (19) 0,98 chlorobenzène (17)
Br	2,85	0,15	0,57 (bromobenzène) (17)

L'intégrale d'échange sera prise égale à la quatrième puissance du rapport de la longueur de la liaison benzènique à la longueur de la liaison considérée, comme le propose SANDORFY (12). Toutefois la nature quantique de l'orbitale atomique conjuguée interviendra ici encore

* *Nota* *L'assimilation de M à une constante d'écran n'est qu'une hypothèse. Les valeurs de M, et plus bas de N, ne sont pas des valeurs calculées mais des valeurs empiriques choisies à partir des paramètres rendant compte des valeurs expérimentales des σ de HAMMETT pour l'acide benzoïque.*

En notant R le rapport des longueurs de la liaison benzènique et de la liaison considérée et N le coefficient de période nous aurons

I-34/ $$\beta_{r,s} = N R^4_{r,s}$$

Nous avons admis

N = 1 pour deux atomes de la seconde période
N = 2,6 pour une liaison entre un atome de la seconde période et un atome de la troisième période
N = 3,7 pour une liaison entre un atome de la seconde période et un atome de la quatrième période.

Cette définition nous conduit à adopter les valeurs suivantes :

Liaison	Intégrale d'échange en unités β
C---C	1,00
C---O (cétonique)	1,43
C---N	1,20
C---Cl	1,00
C---Br	1,00
N--- O	1,31

La valeur de l'intégrale d'échange étant une fonction de l'indice de liaison dans la molécule considérée les valeurs indiquées ci-dessus doivent être entendues comme des valeurs moyennes, la valeur réelle se trouvant dans un intervalle de ± 20% autour de la valeur moyenne.

I B 3 Diagrammes des phtalimides

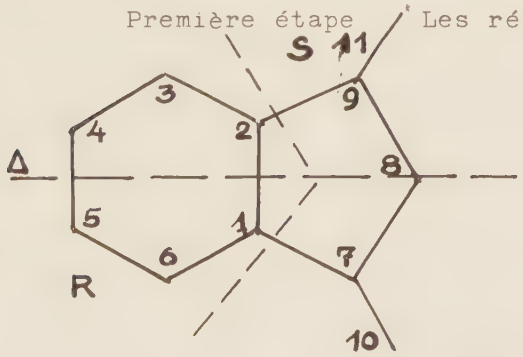
Le calcul des diagrammes des phtalimides se fera en plusieurs étapes

Calcul par la méthode L.C.A.O. des orbitales moléculaires des deux régions R et S définies sur la molécule de phtalimide.

Calcul par la méthode L.C.M.O. des orbitales moléculaires du phtalimide

Calcul par la méthode L.C.M.O. des orbitales moléculaires des phtalimides substitués, le phtalimide formant la région R et le substituant la région S

Première étape : Les régions R et S du phtalimide.



La région R sera le cycle hexagonal et la région S le groupement fonctionnel imide. L'axe Δ est un axe de symétrie commun aux deux régions.

Dans le calcul L.C.A.O. des orbitales de la région R nous tiendrons compte de l'influence du groupement imide en diminuant légèrement l'intégrale coulombienne des atomes 1 et 2

Nous utiliserons donc le groupe de paramètres suivant :

$$\beta_{1,2} = \beta_{2,3} = \beta_{3,4} = \beta_{4,5} = \beta_{5,6} = \beta_{6,1} = \beta$$

$$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha - 0,02$$

$$\alpha_3 = \alpha_4 = \alpha_5 = \alpha_6 = \alpha$$

Nous obtenons ainsi les orbitales R_n

R_n	Symétrie	Energie	Forme
R_1	s	$\alpha + 2,004\beta$	$0,402(\phi_1 + \phi_2) + 0,412(\phi_3 + \phi_6) + 0,410(\phi_4 + \phi_5)$
R_2	a	$\alpha + 0,996\beta$	$0,287(\phi_1 - \phi_2) - 0,578(\phi_3 - \phi_6) - 0,290(\phi_4 - \phi_5)$
R_3	s	$\alpha + 0,986\beta$	$0,505(\phi_1 + \phi_2) + 0,001(\phi_3 + \phi_6) - 0,495(\phi_4 + \phi_5)$
R_4	s	$\alpha - 1,004\beta$	$0,291(\phi_1 + \phi_2) - 0,577(\phi_3 + \phi_6) - 0,288(\phi_4 + \phi_5)$
R_5	a	$\alpha - 1,010\beta$	$0,500(\phi_1 - \phi_2) - 0,005(\phi_3 - \phi_6) - 0,500(\phi_4 - \phi_5)$
R_6	a	$\alpha - 2,006\beta$	$0,412(\phi_1 - \phi_2) + 0,406(\phi_3 - \phi_6) - 0,404(\phi_4 - \phi_5)$

Dans le calcul L C A O des orbitales de la région S nous tiendrons compte de l'influence des hétéro-atomes sur les carbones 7 et 9 en leur attribuant un supplément coulombien de 0,20 β Nous adopterons donc le groupe de paramètres

$$\alpha_7 = \alpha_9 = \alpha + 0,20\ \beta$$

$$\alpha_{10} = \alpha_{11} = \alpha + 1,26\ \beta$$

$$\alpha_8 = \alpha + 0,77\ \beta$$

$$\beta_{7,8} = \beta_{9,8} = 1,20\ \beta$$

$$\beta_{9,10} = \beta_{9,11} = 1,43\beta$$

Nous obtenons ainsi les orbitales S_n

S_n	Symétrie	Energie	Forme
S_1	s	$\alpha + 2,857\beta$	$0,451(\phi_7 + \phi_9) + 0,404(\phi_{10} + \phi_{11}) + 0,515\ \phi_8$
S_2	a	$\alpha + 2,254\beta$	$0,404(\phi_7 - \phi_9) + 0,580(\phi_{10} - \phi_{11})$
S_3	s	$\alpha + 1,040\beta$	$0,079(\phi_7 + \phi_9) - 0,514(\phi_{10} + \phi_{11}) + 0,677\ \phi_8$
S_4	a	$\alpha - 0,894\beta$	$0,562(\phi_7 - \phi_9) - 0,430(\phi_{10} - \phi_{11})$
S_5	s	$\alpha - 1,677\beta$	$0,541(\phi_7 + \phi_9) - 0,255(\phi_{10} + \phi_{11}) - 0,532\ \phi_8$

Deuxième étape : La molécule de phtalimide

Dans le calcul L C M O des orbitales de la molécule entière nous tiendrons compte du faible indice de liaison mobile des liaisons 1-7 et 2-9 en adoptant

$$\beta_{1,7} = \beta_{2,9} = 0,80\ \beta$$

De plus le calcul L C M O fait apparaître une quasidégénérescence entre les niveaux R_5 et S_4

Nous obtenons ainsi les orbitales du phtalimide Le tableau I-I donne les orbitales Z_n sous la forme de leurs coefficients atomiques a_i^n

Tableau I-1

Z_i	Symetrie	Energie G_i	a_1^i	a_3^i	a_4^i	a_7^i	a_{10}^i	a_8^i
Z_1	s	$\alpha + 3,064\beta$	0,245	0,075	0,066	0,418	0,375	0,477
Z_2	a	$\alpha + 2,330\beta$	0,114	-0,059	-0,114	0,391	0,562	0,000
Z_3	s	$\alpha + 1,941\beta$	0,384	0,394	0,392	-0,094	-0,134	-0,182
Z_4	s	$\alpha + 1,106\beta$	0,355	-0,021	-0,373	0,054	-0,352	0,464
Z_5	a	$\alpha + 1,003\beta$	0,282	-0,567	-0,284	0,020	-0,138	0,000
Z_6	s	$\alpha + 0,913\beta$	0,340	0,001	-0,333	-0,055	0,288	-0,612
Z_7	a	$\alpha - 0,550\beta$	0,377	0,132	-0,375	-0,379	0,235	0,000
Z_8	s	$\alpha - 1,018\beta$	0,286	-0,567	0,283	0,006	-0,054	-0,110
Z_9	a	$\alpha - 1,450\beta$	0,376	0,132	-0,374	0,328	-0,306	0,000
Z_{10}	s	$\alpha - 1,806\beta$	-0,145	0,015	0,015	0,530	-0,250	-0,521
Z_{11}	a	$\alpha - 2,146\beta$	0,390	0,384	-0,382	-0,201	0,102	0,000

A l aide de ces coefficients a_j^i nous avons calculé les différents indices de structure du phtalimide. On trouvera ces indices dans les tableaux généraux I-3, I-4 et I-5. Nous avons de plus calculé les autopolarisabilités de certains sommets

Sommet	Autopolarisabilité (en unités β^{-1})
3 ou 6	0,384
4 ou 5	0,408
7 ou 9	0,188
10 ou 11	0,204
8	0,312

Troisième étape : Les phtalimides substitués.

Nous diviserons un phtalimide substitué en deux régions. L'une, notée R', sera constitués par le phtalimide moins un hydrogène et possèdera les memes orbitales moléculaires que le phtalimide. L autre, notée S', sera constituée par le substituant. Dans le cas d'un substituant polyatomique nous devrons d'abord calculer les orbitales correspondant au substituant considéré seul.

Pour le groupement nitro nous avons employé les paramètres suivants

$\alpha_n \quad \alpha + 0,77\ \beta$ $\qquad$ $\beta_{n-O} = 1,31\ \beta$

$\alpha_O = \alpha + 1,26\ \beta$ $\qquad$ $\beta_{c-NC_2} \quad 1,10\ \beta$

nous obtenons les orbitales S'_n suivantes

$S_1' = 0,922\ \phi_N + 0,274(\phi_{O1} + \phi_{O2})$ d'énergie $F_1' = \alpha + 1,548\ \beta$

$S_2 \quad 0,707\ \phi_{O1} \quad \phi_{O2}$ d'énergie $F_2' = \alpha + 1,260\ \beta$

$S_3' = 0,829\ \phi_N - 0,396(\phi_{O1} + \phi_{O2})$ d'énergie $F_3' = \alpha - 0,482\ \beta$

Dans le cas du groupement amino nous avons été amenés au cours d'une étude antérieure (20) à considérer ce substituant comme un groupement diatomique conjugué. Les deux termes de ce groupement seraient l'atome d'azote N et le groupement di-atomique H_2.

L hyperconjugaison du groupement amino est une hyperconjugaison du premier ordre pour autant que les deux hydrogènes soient localisés dans un plan perpendiculaire au plan de la molécule et de part et d autre de celui-ci Si a et b sont les orbitales atomiques des deux hydrogènes nous pouvons envisager deux orbitales du groupe H_2 telles que

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(a + b) \qquad \text{et} \qquad \frac{1}{\sqrt{2}}(a - b)$$

dont la première est du type σ et la seconde a la même symétrie générale que les orbitales π de la molécule L hyperconjugaison du groupement amino ressemble donc à celle du cyclopentadiène (21)

Nous avons choisi les paramètres α_{H_2} et β_{N-H_2} de façon à obtenir un bon accord avec l'expérience dans le calcul théorique des σ_m et σ_p du groupement amino pour l'ionisation des acides benzoïques substitués (20) Nous conservons donc ces paramètres pour les phtalimides

$$\alpha_N = \alpha + 0{,}70\ \beta \qquad \beta_{C-NH_2} = 1{,}10\ \beta$$

$$\alpha_{H_2} = \alpha - 0{,}60\ \beta \qquad \beta_{N-H_2} = 0{,}50\ \beta$$

Nous obtenons ainsi les orbitales

$$S_1 = 0{,}963\ \phi_N - 0{,}268\ \phi_{H_2} \text{ d'énergie } F_1 = \alpha + 0{,}839\ \beta$$
$$S_2 = 0{,}311\ \phi_N - 0{,}950\ \phi_{H_2} \text{ d'énergie } F_2 = \alpha - 0{,}829\ \beta$$

Précisons enfin que le phtalimide possède 12 électrons mobiles, les nitro-phtalimides 16 électrons mobiles et les amino, chloro et bromo phtalimides 14 électrons mobiles.

On trouvera dans le tableau I-2 les énergies des différentes orbitales et les énergies électroniques globales des phtalimides Les indices de charge globale en électrons mobiles se trouvent dans le tableau I-3, les indices de charge formelle dans le tableau I-4, les indices de liaison mobile dans le tableau I-5 et les indices de valence libre dans le tableau I-6

I B 4 Influence de la substitution sur la répartition électronique

L influence d'un substituant sur la répartition électronique de la molécule de phtalimide est complexe. L existence des deux cycles accolés et conjugués entraîne un couplage des influences du substituant et du groupement imidique. Le nombre et la complexité des formules limites rendent très imprécises les prévisions obtenues à l aide de considérations sur les effets inductif et mésomère

Nous limiterons donc la comparaison des résultats L C M O et des indications qualitatives de la théorie des effets inductif et mésomère à la prévision de la variation de la charge globale des carbones en ortho par rapport au substituant

Rappelons que les effets -I et -M (22) conduisent à une diminution de la charge en ortho tandis que l effet +M conduit, au contraire, à une augmentation de cette charge

Pour le groupement nitro (-I, -M) les effets inductif et mésomère tendent tous deux à diminuer la charge globale en ortho Si nous notons Δq_i la différence des charges globales de l atome i dans le phtalimide substitué et dans le phtalimide non substitué les calculs L C M O indiquent pour le groupement nitro

place en 3		place en 4	
$\Delta q_4 = -0{,}21$	$\Delta q_2 = -0{,}22$	$\Delta q_3 = -0{,}05$	$\Delta q_5 = -0{,}26$

Pour les halogènes et le groupement amino les effets inductif et mesomère jouent en sens contraire (-I, +M). Les calculs L.C.M.O. indiquent toujours une augmentation de la charge globale en ortho. L'effet inductif l'emporterait ainsi sur l'effet mésomère

Pour le groupement amino

placé en 3		placé en 4	
$\Delta q_4 = 0,14$	$\Delta q_2 = 0,19$	$\Delta q_3 = 0,10$	$\Delta q_5 = 0,17$

Pour le chlore

placé en 3		placé en 4	
$\Delta q_4 = 0,47$	$\Delta q_2 = 0,51$	$\Delta q_3 = 0,19$	$\Delta q_5 = 0,27$

Pour le brome

placé en 3		placé en 4	
$\Delta q_4 = 0,02$	$\Delta q_2 = 0,21$	$\Delta q_3 = 0,25$	$\Delta q_5 = 0,01$

Les calculs L.C.M.O. confirment donc les prévisions qualitatives obtenues à l'aide des effets mésomère et inductif.

I-4e Réactivité chimique du cycle hexagonal des phtalimides :

Le cycle hexagonal des phtalimides est susceptible de donner avec différents réactifs des réactions de substitution. D'une façon générale les réactifs peuvent être classés suivant trois types principaux (23)

réactifs cationoïdes ou électrophiles,
réactifs anionoïdes ou nucléophiles,
réactifs radicalaires.

Lors de l'approche d'un réactif le sommet attaqué voit varier son intégrale coulombienne (24). L'énergie électronique W de la molécule attaquée variera suivant

I 35/ $$dW = q_r d\alpha_r + \frac{1}{2}\pi_{r,r}\{d\alpha_r\}^2 + \ldots\ldots$$

expression dans laquelle q_r est la charge globale de l'atome r et $\pi_{r,r}$ son autopolarisabilité (25). L'approche d'un réactif électrophile diminue α_r et celle d'un réactif nucléophile l'augmente. L'expression I-35/ permet de prévoir les points d'attaque pour les phtalimides

substituant	H	NO_2-3	NO_2-4	NH_2-3	NH_2-4	Cl-3	Cl-4	Br-3	Br-4
R. électrophile	4	5,6	3	4	5	4	5	4	3
R. nucléophile	3	4	6	6	6	5	6	5,6	6
R. radicalaire	4	4	5	6	3	6	3	5,6	3

La nitration du phtalimide conduit au nitro-4 phtalimide (voir supra p 5 en accord avec les prévisions. Nous n'avons trouvé dans la littérature aucun exemple de préparation de phtalimide disubstitué sur le noyau à partir d'un phtalimide monosubstitué.

Les prévisions de l'équation I-35/ ne sont valables qu'en l'absence d'empêchement stérique.

TABLEAU I-2

ENERGIES DES ORBITALES DES PHTALIMIDES SUBSTITUES.

Substituant	H	NO_2-3	NO_2-4	NH_2-3	NH_2-4	Cl-3	Cl-4	Br-3	Br-4
	-3,064	-3,067	-3,065	-3,067	+3,068	+3,066	-3,066	+3,066	-3,066
	-2,330	-2,502	-2,491	+2,333	-2,344	+2,332	-2,338	-2,332	+2,336
orbitales	-1,941	-2,356	-2,356	-2,040	+2,039	+2,042	-2,041	+2,020	+2,027
	+1,106	-1,998	-2,068	-1,523	+1,678	+1,371	-1,303	-1,149	+1,251
occupees	-1,008	+1,260	-1,260	-1,008	-1,016	+1,102	-0,958	-1,054	+1,098
	-0,913	-1,153	-0,900	-0,913	+0,913	+0,913	+0,914	-0,913	+0,907
		+0,913	-0,828	-0,311	+0,338	+0,237	+0,476	-0,347	-0,241
		-0,488	-0,775						
	-0,550	-0,167	-0,143	-0,558	-0,617	-0,568	-0,698	-0,575	-0,751
	-1,018	-0,451	-0,895	-0,611	-0,826	-1,245	-1,075	-1,293	-1,086
orbitales	-1,450	-1,475	-1,208	-1,464	-1,113	-1,459	-1,526	-1,461	-1,538
non	-1,806	-1,777	-1,653	-1,493	-1,565	-1,806	-1,806	-1,806	-1,806
occupées	-2,146	-1,806	-1,808	-1,806	-1,806	-2,204	-2,203	-2,210	-2,209
		-2,285	-2,283	-2,229	-2,234				
Energie	12α	16α	16α	14α	14α	14α	14α	14α	14α
électronique	+20,714β	+27,448β	+27,472β	+22,392β	+22,792β	+22,136β	+22,190β	+21,762β	+21,852β

TABLEAU I-3

CHARGES GLOBALES EN ELECTRONS MOBILES

Substituant	H	NO_2-3	NO_2-4	NH_2-3	NH_2-4	Cl-3	Cl-4	Br-3	Br-4
Sommet 1	1,084	1,116	1,319	1,025	1,147	0,981	0,952	1,048	0,966
2	1,084	0,830	1,044	1,220	0,984	1,558	1,324	1,106	1,056
3	0,972	0,558	0,922	0,832	1,050	0,524	1,158	0,830	1,026
4	1,004	0,792	0,644	1,196	0,888	1,514	0,886	1,214	0,888
5	1,004	1,028	0,738	0,992	1,175	0,886	1,270	0,964	1,018
6	0,972	1,034	0,696	0,830	0,759	0,913	0,966	0,982	0,888
7	0,686	0,678	0,675	0,683	0,711	0,684	0,726	0,792	0,732
8	1,700	1,889	1,656	1,678	1,685	1,710	1,714	1,710	1,748
9	0,686	0,680	0,660	0,690	0,692	0,688	0,698	0,792	0,700
10	1,400	1,422	1,310	1,290	1,371	1,384	1,320	1,406	1,492
11	1,400	1,364	1,222	1,424	1,370	1,386	1,310	1,392	1,332
12		2,110 N	2,354 N	1,960 N	1,790 N	1,762	1,798	1,724	1,908
13		1,318 O	1,494 (O)	0,147 (H_2)	0,076 (H_2)				
14		1,318 O	1,494 (O)						

TABLEAU 1.4

INDICES DE CHARGE FORMELLE

Substituant	H	NO_2 3	NO_2 4	NH_2 3	NH_2 4	Cl-3	Cl-4	Br 3	Br 4
Sommet 1	0,01	0,14	0,11	0,14	-0,09	+0,19	0,22	0,11	0,20
2	0,01	0,32	0,12	0,15	0,39	0,16	0,16	0,16	0,17
3	0,12	0,60	0,12	0,23	0,01	0,64	0,01	0,38	0,06
4	0,09	0,36	0,52	0,13	0,1	0,35	0,38	0,05	0,28
5	0,09	0,3	0,44	0,1	0,12	0,28	0,10	0,20	0,15
6	0,12	0,12	0,47	0,24	0,30	0,25	0,20	0,18	0,28
7	0,1	0,48	0,49	0,2	0,35	0,48	0,44	0,35	0,43
8	0,31	0,54	0,56	0,4	0,13	0,54	0,55	0,54	0,58
9	0,40	0,47	0,50	0,38	0,37	0,48	0,4	0,38	0,46
10	0,3	0,21	0,16	0,22	-0,31	-0,22	0,15	0,24	0,34
1	0,31	0,28	0,03	-0,36	0,31	0,22	0,14	0,23	0,19
2		0,46 N	0,13 N	0,69 N	0,71 N	-0,60	0,65	0,56	0,44
13		0,17 0	-0,34 0	0,82 H_2	0,98 H_2				
14		0,17 0	-0,34 0						

TABLEAUX 1.5 ET 1.6

INDICES DE LIAISON ET DE VALENCE LIBRE

Substituant	H	NO_2 3	NO_2 4	NH_2 3	NH_2 4	Cl-3	Cl-4	Br 3	Br 4
Liaison 1-2	0,6	0,6	0,642	0,642	0,822	0,634	0,516	0,762	0,626
2-3	0,654	0,262	0,638	0,464	0,440	0,694	0,364	0,534	0,480
3-4	0,612	0,282	0,358	0,460	0,520	0,686	0,530	0,546	0,644
4-5	0,628	0,642	0,282	0,738	0,587	0,550	0,542	0,614	0,55
5-6	0,62	0,480	0,418	0,600	0,573	0,498	0,638	0,248	0,616
6-7	0,658	0,724	0,540	0,546	0,551	0,532	0,602	0,612	0,604
7-8	0,284	0,246	0,196	0,222	0,168	0,222	0,196	0,254	0,238
8-9	0,550	0,499	0,564	0,542	0,547	0,546	0,392	0,538	0,604
9-10	0,550	0,516	0,510	0,542	0,536	0,554	0,406	0,558	0,498
1-6	0,0	0,702	0,724	0,706	0,681	0,706	0,882	0,694	0,624
9-11	0,704	0,696	0,698	0,686	0,670	0,718	0,592	0,672	0,704
2-9	0,284	0,286	0,260	0,204	0,232	0,182	0,368	0,190	0,202
1-12		0,512	0,504	0,550	0,264	0,200	0,162	0,306	0,456
12-13		0,738	0,886	0,636	0,368				
Sommet	0,126	0,036	0,012	0,322	0,391	0,344	0,316	0,074	0,264
2	0,128	0,458	0,012	0,422	0,438	0,222	0,424	0,046	0,474
3	0,402	0,526	0,036	0,258	0,772	0,152	0,638	0,246	0,658
4	0,432	0,852	0,588	0,534	0,361	0,496	0,298	0,542	0,082
5	0,438	0,354	0,972	0,394	0,572	0,684	0,552	0,810	0,554
6	0,402	0,715	0,714	0,586	0,608	0,702	0,492	0,812	0,0
7	0,244	0,246	0,236	0,262	0,336	0,258	0,282	0,246	0,268
8	0,244	0,294	0,264	0,300	0,294	0,278	0,166	0,212	0,334

1 J TIROUFLET Thèse Paris 1952 Série A N° 2455

2 J TIROUFLET J ROBIN et J AMD Bull Soc Chim France 1956 571-577

3 Synthèses Organiques II 429 (1935)

4 WEISSBERGER "Physical methods of Organic Chemistry" Interscience N.-Y 1949 II p. 1743

5 B GUTBEZAHL et E GRUNWALD J Am Chem Soc 75 565-74

6 H H JAFFE J Am Chem Soc 76 4261 1954)

7 B. et A PULLMAN "Les theories electroniques de la chimie organique" Masson 1952

8 M.J S.DEWAR Proc Cambridge Phil Soc 45 639 (1950)

9 M J.S DEWAR J. Am. Chem Soc. 74 3341-3363 (1952)

10 A.LAFORGUE Compt. rendus Ac Sc 228 1430 (1949)

11 B et A PULLMAN loc cit p 70

12 WHELAND J. Am Chem Soc. 64 900 (1942)

13 WHELAND et PAULING J Am. Chem. Soc. 57 2086 (1935)

14 C.A.COULSON et JACOBS J. Chem Soc. 1948 1983

15 E.GYOERFFY Compt. rendus Ac. Sc 239 515 (1951)

16 H C.LONGUET-HIGGINS Trans. Faraday Soc 43 87-94

17 C SANDORFY Bull Soc Chim France 615 1949)

18 G.BERTHIER, B PULLMAN et A.PONTIS J. Chim. Phys, 49 367

19 J.HOOVE et J.H GOLDSTEIN J Chem Phys. 26 7 (1957

20 C.R.GUERILLOT Compt rendus Ac. Sc. 242 2723 (1956)

21 B. et A PULLMAN loc. cit. p. 215

22 C K.INGOLD "Structure and mechanisms in Organic Chemistry Cornell N.-Y. 1953 p. 61-72

23 B et A PULLMAN loc cit p 555

24 C.A COULSON et H.C LONGUET-HIGGINS Proc Roy Soc. A 192 16 (1947)

25 C.A.COULSON et H C. LONGUET-HIGGINS Proc Roy. Soc. A 192 39 (1947)

ETUDE DE LA FORCE ACIDE

Le phtalimide possède un hydrogène acide lié à l atome d'azote du groupement imidique Notre propos sera de mettre en évidence successivement les influences du solvant et de la température afin de préciser les grandeurs thermodynamiques liées à l équilibre d'ionisation Enfin, à l'aide des diagrammes moléculaires, nous tenterons d interpréter les résultats obtenus.

II-1/ Méthode expérimentale

Le cycle imidique s'ouvrant sous l'action de la soude il ne sera pas possible de déduire la force acide du tracé de la courbe de neutralisation Nous nous placerons au point de demi-neutralisation, nous mesurerons le pH de la solution à des intervalles de temps connus et nous extrapolerons ainsi la valeur du pH à l instant initial, soit pH_o

Le pK du phtalimide étudié sera donné par

$$\text{II 1/} \qquad pK = pH_o + \log \frac{c + [H^+] - [OH^-]}{2c - c' - [H^+] + [OH^-]} - \gamma$$

expression dans laquelle 2c est la concentration du phtalimide, c' la concentration de la soude et γ le coefficient d'activité.

L'erreur sur pK sera donnée par la formule II-2/ dans laquelle nous avons négligé $[H^-]$, ce qui est légitime puisque pH_o est toujours supérieur à 8.

$$\text{II-2/} \qquad \delta pK = \delta pH_o + \frac{c' - [OH^-]}{2c - c' + [OH^-]} \left[2\delta c + \frac{2c}{2c - c' + OH^-} (\delta c' + \delta [OH^-] \right] + \left(\frac{\partial pK}{\partial T} \delta T \right)$$

Nous avons opéré en solution très diluée, M 10^{-3}, en phtalimide. La soude sera une solution N 10^{-2} préparée à partir d'une solution dosée Fixanal. La température sera controlée par un thermostat.

A 100 cc de solution de phtalimide nous ajouterons 5 cc de soude, les deux solutions étant portées préalablement à la température de mesure T et leurs titres hydroalcooliques étant identiques. Le temps initial θ_o a été défini à la seconde près. Les mesures ont été effectuées de minute en minute pendant 5 minutes

Nous donnerons comme exemple la mesure du pK du phtalimide à 20°C dans le mélange hydroalcoolique r = 0,30

Nous avons obtenu expérimentalement les résultats suivants

θ	1	2	3	4	5
pH	10,02	10,02	10,01	10,01	10,00

l'extrapolation à $\theta = 0$ nous fournit pour pH_o la valeur 10,03.

En tenant compte de la valeur de pK_S, soit 14,43 et de γ, soit 0,02 nous obtenons

$$pK = 10,03 - 0,07 + 0,02 = 9,98$$

$$\delta pK = 0,05$$

Cette dernière valeur est d'ailleurs pratiquement constante sur l'ensemble de nos mesures si nous adoptons pour δpH_o la valeur constante 0,04

Le tableau II-1 réunit l'ensemble de nos résultats expérimentaux

II-2/ Etude thermodynamique

Nous considérerons l'équilibre d'ionisation comme le résultat de la superposition des deux réactions opposées

R_1 $\quad PH \longrightarrow P^- + H^+$

R_2 $\quad P^- + H^+ \longrightarrow PH$

Le symbole PH représentant le phtalimide et P^- l'ion correspondant.

Si nous associons à chacune de ces réactions des constantes de vitesse k_1 et k_2 nous aurons

II-3 $\quad K = k_1 / k_2$

En admettant pour les constantes de vitesse la forme que leur assigne la théorie de EYRING (1)

II-4 $\quad k = \frac{kT}{h} \exp - \frac{\Delta F^*}{RT}$

expression dans laquelle k est la constante de BOLTZMAN, h la constante de PLANCK et ΔF^* la variation d'énergie libre d'activation.

L'équation II-3 prend alors la forme

II-5 $\quad K = \exp - \frac{1}{RT} (\Delta F_1^* - \Delta F_2^*)$

A chaque constante d'équilibre K nous pourrons donc associer une variation d'énergie libre ΔF définie par

II-6 $\quad \Delta F = \Delta F_1^* - \Delta F_2^* = 2{,}303\ 10^{-3} \frac{R}{J} T\ pK$

expression dans laquelle ΔF est évaluée en kcal/mole.

Le tableau II 2 réunit l'ensemble des valeurs obtenues en appliquant la formule II-6.

A l'aide de ces résultats nous allons étudier l'influence de la constante diélectrique et de la force ionique d'une part, de la température d'autre part.

Nous distinguerons désormais dans la variation d'énergie libre définie par II-5 la variation d'énergie libre d'origine interne, notée ΔF_m^*, et la variation d'énergie libre externe, notée ΔF_{ext}^*, cette dernière groupant les quantités provenant de l'influence du milieu (solvatation, effets coulombiens effets de force ionique, etc ... (Voir 24)

Envisageons d'abord la réaction monomoléculaire R_1. Si nous adoptons le mécanisme d'activation par collision de LINDEMANN (3) la constante de vitesse de la réaction R_1 dépendra de la constante de vitesse de la réaction de formation des molécules activées k_α de la constante de vitesse de désactivation k'_α et de la constante de vitesse de décomposition du complexe de transition en produits finaux, k_β, suivant le schéma

$$PH + A \underset{k'_\alpha}{\overset{k_\alpha}{\rightleftharpoons}} PH^* + A$$

$$PH^* \xrightarrow{k_\beta} P^- + H^+$$

TABLEAU II-1

VALEURS EXPERIMENTALES DES pK DES PHTALIMIDES

T	r	H	NO-3 2	NO-4 2	NH-3 2	NH-4 2	Cl-3	Cl-4	Br-3	Br-4
293	0,00	9,79								
	0,30	9,98	8,31	8,64	10,82	10,63	9,39	9,43	9,53	9,48
	0,78	10,80								
	0,90	11,20								
298	0,00	9,90								
	0,30	10,02	8,27	8,55	10,81	10,71	9,37	9,43	9,40	9,44
	0,78	10,86	9,54	9,69	11,44	11,40	10,47	10,42	10,45	10,38
	0,90	11,17	9,90	10,07	11,85	11,72	10,78	10,70	10,79	10,75
303	0,30	9,91	8,14	8,49	10,97	10,70				
308	0,00	9,82								
	0,30	9,94	8,11	8,43	11,00	10,77	9,27	9,22	9,35	9,21
	0,78	10,80	9,13	9,43	11,44	11,41	10,39	10,33	10,36	10,31
	0,90	11,10	9,80	10,00	12,00	11,84	10,71	10,68	10,72	10,68
318	0,78	10,73	9,06	9,36	11,45	11,30	10,27	10,21	10,28	10,15
	0,90	11,00	9,65	9,90	12,10	11,90	10,72	10,71	10,74	10,64

TABLEAU II-2

VALEURS EXPERIMENTALES DE ΔF EN KCAL/MOLE

T	r	H	NO-3 2	NO-4 2	NH-3 2	NH-4 2	Cl-3	Cl-4	Br-3	Br-4
293	0,00	13,32								
	0,30	13,37	11,44	11,58	14,50	14,24	12,58	12,64	12,77	12,70
	0,78	14,61								
	0,90	15,01								
298	0,00	13,49								
	0,30	13,66	11,27	11,66	14,73	14,60	12,77	12,85	12,81	12,87
	0,78	14,80	13,00	13,21	15,59	15,54	14,27	14,20	14,24	14,15
	0,90	15,22	13,49	13,78	16,15	15,97	14,69	14,58	14,71	14,65
303	0,30	13,74	11,28	11,77	15,20	14,83				
308	0,00	13,83								
	0,30	14,00	11,62	11,87	15,49	15,16	13,05	12,98	13,16	12,97
	0,78	15,21	12,86	13,28	16,11	16,07	14,63	14,54	14,59	14,52
	0,90	15,63	13,80	14,14	16,90	16,67	15,08	15,04	15,09	15,04
	0,78	15,60	13,47	13,61	16,65	16,43	14,93	14,85	14,95	14,76
	0,90	15,99	14,03	14,89	17,59	17,30	15,59	15,57	15,62	15,47

A étant soit une molécule du solvant, soit une autre molécule de phtalimide. En tenant compte maintenant de l'hypothèse de l'état stationnaire (4) nous aurons

$$\text{II-7} \qquad k_1 [PH] \cdot \frac{k_\alpha k_\beta [PH]^2}{k_\alpha [PH] + k_\beta}$$

Si nous admettons maintenant que $k_\alpha [PH]$ est beaucoup plus grand que k_β, ce qui est certainement vrai en solution, l'équation II-7 prend la forme

$$\text{II 8} \qquad k_1 \cdot \frac{k_\alpha}{k_\alpha} k_\beta$$

Remarquons que k_α / k_α est la constante d'équilibre entre les molécules neutres PH et les molécules activées PH^*

La constante de vitesse k_β se rapporte à un phénomène essentiellement interne, puisqu'elle dépend de la distribution entre les différents degrés de liberté de l'énergie acquise au cours de la collision Nous admettrons donc que k_β est indépendante du milieu.

Il n en est pas apparemment de même du rapport k_α / k'_α. Toutefois, à l'état dissous, nous pouvons admettre que le nombre de collisions est très grand et ne dépend que de la température. Nous admettrons donc que le rapport k_α / k'_α est indépendant du milieu.

Il en résulte que la constante de vitesse k_1 est indépendante du milieu. La réaction monomoléculaire R_1 est donc indépendante de la nature du milieu, pour autant que ce milieu ne puisse avoir, sur l'équilibre entre les formes normales et activées des molécules PH, une action spécifique.

La réaction R_2 est une réaction bimoléculaire entre deux ions de signes opposés. Elle est sous la dépendance directe de la constante diélectrique et de la force ionique du solvant.

En utilisant les notations définies plus haut pour les variations d'énergie libre cette discussion des réactions R_1 et R_2 nous permet d'écrire

$$\text{II-10} \qquad \Delta F^*_{ext,1} = 0 \qquad \Delta F^*_{ext,2} \neq 0$$

Il en résulte des équations II-10 que l équilibre d ionisation ne dépendra du milieu qu'au travers de la réaction R_2 et que nous pourrons écrire

$$\text{II-11} \qquad \Delta F_{ext} = \Delta F^*_{ext;2}$$

Le problème revient donc à expliciter $\Delta F^*_{ext,2}$

Une première solution est fournie par l équation de BRNSTED, CHRISTIANSEN et SCARCHARD (5, 6)

$$\text{II 12} \qquad \Delta F^*_2 - \Delta F^*_{\substack{\kappa = 0 \\ D \to \infty}} + \frac{Ne^2 Z(P^-) Z(H^+)}{rD} \cdot \frac{Ne^2}{D} \cdot \frac{\kappa}{1 + \kappa a}$$

expression dans laquelle

r est la distance des deux ions dans le complexe de transition
κ le terme de DEBYE HUCKEL
a la plus petite distance d'approche possible entre les deux ions.
z (X) la charge, en électron, de l ion X

Nous aurions alors

$$\text{II-13} \qquad \Delta F^*_{m,2} = \Delta F^*_{\substack{\kappa = 0 \\ D \to \infty}}$$

et

$$\text{II-14} \qquad \Delta F^*_{ext,2} = \frac{Ne^2}{D} \left[\frac{1}{r} (Z(P^-) + Z(H^+) + \frac{\kappa}{1 + \kappa a} \right]$$

Les hypothèses admises par SCATCHARD sont les suivantes :

Les ions sont supposés sphériques.

La charge des ions est concentrée au centre de la sphère.

La polarisabilité de ces ions est nulle.

Le milieu est un continuum de constante diélectrique uniforme et égale à la constante diélectrique macroscopique

Si les trois premières de ces hypothèses s'appliquent assez bien à l'ion H^+ elles sont inacceptables pour les phtalimides. Quant à la dernière hypothèse, commune aux théories de SCATCHARD et de DEBYE-HUCKEL, elle n'est certainement pas réalisée, au moins sous cette forme. Pour une distance de l'ordre de 2 à 5 A la constante diélectrique effective n'est pas la constante macroscopique de la solution (7). Il nous semble plus vraisemblable d'adopter une valeur de l'ordre de 2 ou 3

Cependant le succès de la théorie de DEBYE-HUCKEL pourrait provenir de la superposition à l'effet coulombien d'un effet d'environnement et d'orientation des dipoles du solvant.

Nous reprendrons donc le calcul de $\Delta F^*_{ext,2}$ en abandonnant les trois premières hypothèses de SCATCHARD et en conservant, en raison du manque de connaissance quant à la structure fine des solutions binaires, l'hypothèse du milieu continu de constante diélectrique uniforme.

Le potentiel aux environs d'un ion quelconque de la solution est la somme de deux potentiels, l'un, noté V_i, correspond au potentiel créé par l'ion central, l'autre, noté V_a, correspondant au potentiel créé par l'atmosphère ionique de cet ion central. Nous aurons donc :

II-15 $$V = V_i + V_a$$

Puisque nous avons admis l'hypothèse du milieu continu de constante diélectrique uniforme D les potentiels V seront des fonctions linéaires de l'inverse 1/D de la constante diélectrique. Nous écrirons donc les potentiels sous la forme

II-16 $$V_i = X/D$$

$$V_a = Y/D$$

les fonctions X et Y représentant les potentiels dans un milieu continu de constante diélectrique uniforme unité.

Considérons maintenant la fonction X. Elle correspond au terme Nez/r de la théorie de SCATCHARD. Mais cette forme ne peut être admissible que pour des ions ponctuels ou quasi-ponctuels et, en tout cas, monoatomiques. Dans le cas d'un ion polyatomique conjugué comme l'ion phtalimide, les différents atomes de la molécule sont chargés et leurs charges individuelles créent chacune un potentiel. Le potentiel total est alors la somme de ces potentiels et sa symétrie dépend de celle de la molécule. Ainsi le potentiel créé par l'ion phtalimide admet un axe de symétrie qui est le même que celui de la molécule tandis que les ions correspondant aux phtalimides substitués n'admettront d'autre plan de symétrie que le plan moléculaire.

Nous admettrons donc pour forme générale de la fonction, pour un point p quelconque :

II-17 $$X_{(P)} = Ne \Sigma_i \frac{q_i}{r_{i-p}}$$

la sommation étant étendue à toutes les charges q_i de la molécule.

Remarquons de plus que la polarisabilité des ions phtalimides n'est pas nulle. Le potentiel créé par l'atmosphère ionique aux différents points de la molécule étant différent il y a lieu de croire que ce potentiel modifie la répartition des charges Q. Toutefois cette perturbation ne deviendra sensible que pour des solutions de grande force ionique. En conséquence, et en première approximation, nous admettrons que, pour les solutions diluées ($M\ 10^{-3}$) que nous utilisons, la fonction X est indépendante de la force ionique

II-18 $$\frac{\partial X}{\partial \mu} = 0$$

Considérons maintenant la fonction Y. Elle correspond au terme $Ne\kappa / (1 + \kappa a)$ de la théorie de SCATCHARD. Ici encore cette forme n'est pas admissible pour un ion central polyatomique. En effet elle suppose que l'atmosphère ionique présente une symétrie sphérique. Or, dans le cas d'un ion central polyatomique, l'atmosphère ionique, qui présente la même symétrie que le potentiel inducteur V_1, n'est pas sphérique. Nous ne chercherons pas à préciser la forme analytique de Y. Nous remarquerons toutefois que la fonction Y dépend de la force ionique de la solution et qu'elle tend vers 0 quand celle-ci tend elle-même vers 0. Nous écrirons donc

II-19 $$\frac{\partial Y}{\partial \mu} \neq 0 \qquad \begin{cases} \mu \to 0 \\ \downarrow Y \to 0 \end{cases}$$

Nous terminerons le calcul en suivant une méthode dérivée de celle qu'emploient AMIS et JAFFE (8) pour l'étude de la réaction entre un ion et un dipole

Nous admettrons que le complexe de transition ne peut se former que lorsque le proton se trouve, par rapport à l'ion phtalimide, dans un certain élément de volume V^* autour d'un point P. Son coefficient d'activité sera alors

II-20 $$\ln f_{H^+} = -1/kT \int_0^e V^* \, de$$

La concentration du complexe de transition sera proportionnelle à la concentration moyenne des ions phtalimides dans la solution multipliée par la concentration des ions H^+ dans le volume V^*. Celle-ci sera prise égale au produit de la concentration moyenne des ions H^+ dans la solution par le coefficient d'activité des ions H^+ dans le volume V^*.

En notant

c_* la concentration en complexe

c_{P^-} la concentration en ion phtalimide

c_{H^+} la concentration en ion H^+

k' une constante de proportionnalité

nous pourrons écrire

II-21 $$c_* = k' c_{P^-} c_{H^+} \exp\left(-\frac{1}{kT} \int_0^e V^* \, de \right)$$

soit encore

II-22 $$c_* = k' c_{P^-} c_{H^+} \exp\left(-\frac{eV^*}{kT} \right)$$

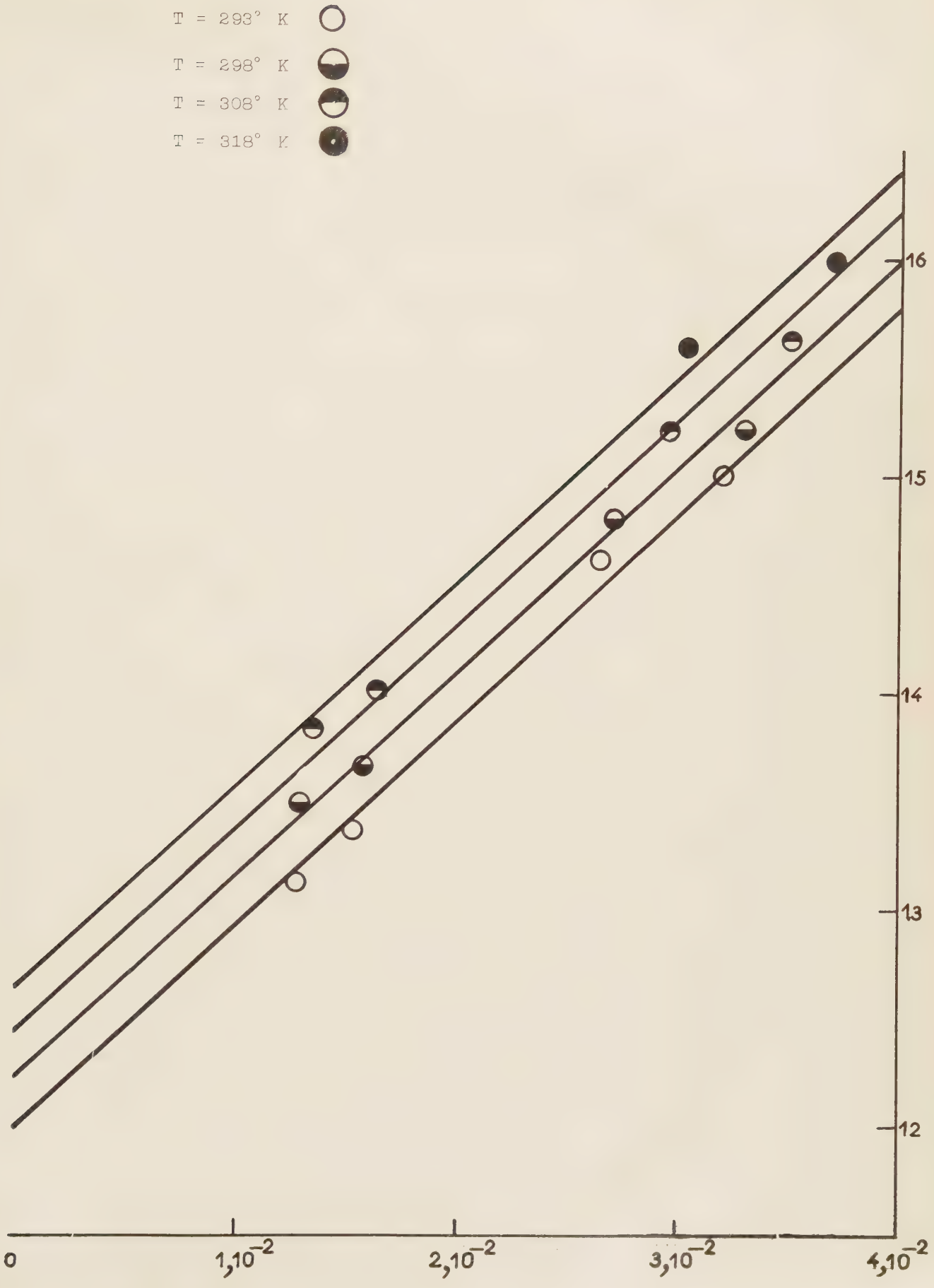
mais, en notant f les coefficients d'activité nous avons également

II-23 $$c_* = k' c_{P^-} c_{H^+} \frac{f_{P^-} f_{H^+}}{f_*}$$

et, en combinant II-22 et II-23 nous obtenons

II-24 $$-\frac{eV^*}{kT} = \ln \left(\frac{f_{P^-} f_{H^+}}{f_*} \right)$$

Figure II-1 : Variation d'énergie libre en fonction de 1/D



Nous choisirons maintenant un état de référence pour lequel les coefficients d'activité f seront tous égaux à l'unité. Nous noterons μ° et D° la force ionique et la constante diélectrique correspondant à cet état de référence

Nous aurons donc

II-25 $$\ln \left(\frac{f_{p^-} f_{H^+}}{f_*}\right) - \ln \left(\frac{f_{p^-} f_{H^+}}{f_*}\right)_o = \ln \left(\frac{f_{p^-} f_{H^+}}{f_*}\right)$$

et

II 26 $$\ln \left(\frac{f_p \; f_{H^+}}{f_*}\right) - \ln \left(\frac{f_p \; f_{H^+}}{f_*}\right)_o = \ln \left(\frac{C_*}{C_{p^-} C_{H^+}}\right) - \ln \left(\frac{C_*}{C_{p^-} C_{H^+}}\right)_o$$

avec $$C_i = c_i f_i$$

et, en combinant les équations II-24 et II-26, nous obtenons

II-27 $$\ln \left(\frac{C_*}{C_p \; C_{H^+}}\right) - \ln \left(\frac{C_*}{C_p \; C_{H^+}}\right)_o = -\frac{e}{kT} (V^* - V^{\circ *})$$

soit, en passant aux variations d'énergie libre,

II-28 $$\Delta F_2^* = \Delta F_2^{\circ *} - Ne \; (V^* - V^{\circ *})$$

Si nous prenons, comme AMIS et JAFFE, l'état standard

II-29 $$\begin{aligned} \mu^\circ &= 0 \\ D^\circ &= 2 \end{aligned}$$

et que nous tenons compte des équations II-16, l'équation II-28 devient :

II-30 $$\Delta F_2^* = \Delta F_2^{\circ *} \Big\{ \begin{matrix} \mu^\circ = 0 \\ D^\circ = 2 \end{matrix} - Ne \; (X + Y) \; (1/D - 0{,}5)$$

La variation d'énergie libre devient donc, en identifiant

$$\Delta F^{\circ *}_2 \Big\{ \begin{matrix} \mu^\circ = 0 \\ D^\circ = 2 \end{matrix} \quad \text{et} \quad \Delta F^*_{2,m}$$

II-31 $$\Delta F = \Delta F^*_{1,m} - \Delta F^*_{2,m} + Ne \; (X + Y) \; (1/D + 0{,}5)$$

Dans la suite des calculs nous noterons A la quantité Ne (X + Y) évaluée en kcal/mole

En combinant II-6 et II-31 nous obtenons par A

II-32 $$\Delta = 2{,}303 \; 10^{-3} \; \frac{R}{J} T \; \frac{D_1 \; D_2}{D_1 \; D_2} \; (pK_1 - pK_2)$$

expression dans laquelle pK_1 et pK_2 sont donnés par les mesures effectuées à la température T dans deux solvants hydroalcooliques de constantes diélectriques D_1 et D_2. Nous avons calculé A à partir de l'équation II-32 et de nos résultats expérimentaux. Nous obtenons

	H	NO_3^-	NO_4^-	NH_3^+	NH_4^+	Cl_3^-	Cl_4^-	Br_3^-	Br_4^-
A	94	127	121	75	78	104	104	103	105

L'erreur relative moyenne sur A est de 5%.

La figure II-1 montre la variation de F en fonction de 1-D/ pour le phtalimide.

Si nous notons maintenant

II-33 $$\Delta F_m = \Delta F^*_{1,m} - \Delta F^*_{2,m}$$

l'équation II 31 prend la forme

II 34 $$\Delta F = \Delta F_m + A\,(1/D - 0{,}5)$$

Nous pourrons donc calculer ΔF_m pour chaque température à partir de la valeur expérimentale de ΔF et des valeurs que nous avons calculées pour A. L'erreur moyenne sur les valeurs ainsi calculées de ΔF_m est de 2 kcal/mole. Cette erreur provient principalement du terme 0,5 A. Nous obtenons

	H	NO_2 3	NO_2 4	NH_2 3	NH_2 4	Cl 3	Cl 4	Br 3	Br 4
293° K	59,0	72,7	70,1	50,9	52,0	63,0	63,0	62,7	63,6
298° K	59,2	72,8	70,2	51,1	52,4	63,3	63,3	62,8	63,7
303° K	59,2	72,8	70,3	51,5	52,6				
308° K	59,5	72,8	70,3	51,6	52,8	63,4	63,4	63,0	63,9
318° K	59,6	72,9	70,4	52,0	53,2	63,8	63,4	63,3	64,1

Nous avons indiqué que l'erreur sur ΔF_m provenait principalement de l'erreur sur A. Nous pouvons en effet écrire

II 35 $$\delta\Delta F_m \sim 0{,}5\ \delta A$$

Ce terme 0,5 δA s'élimine lorsque l'on calcule ΔS_m. Nous aurons en effet

II 36 $$\Delta S_m = \frac{1}{T_2 - T_1}\,(\Delta F_1 - \Delta F_2 - A/D_2 + A/D_1)$$

ce qui entraîne

II 37 $$\delta\Delta S_m \sim \frac{1/D_2 - 1/D_1}{T_2 - T_1}\,\delta A$$

soit, en tenant compte des valeurs des constantes diélectriques des solvants utilisés et des températures d'expérience, et en prenant une valeur moyenne des $\delta\Delta S_m$ calculés par II 37

II 38 $$\delta\Delta S_m = 20 \text{ ue}$$

En utilisant l'équation II 36 nous obtenons

	H	NO_2 3	NO_2 4	NH_2 3	NH_2 4	Cl 3	Cl 4	Br 3	Br 4
ΔS_m	26	7	12	46	48	32	20	23	20

L'erreur relative sur ΔS_m est donc de l'ordre de 100%. Il est donc impossible de mettre en évidence à l'aide des phtalimides que la variation d'entropie interne ΔS_m reste constante lorsque la relation de HAMMETT est applicable. Nous admettrons cependant que cette relation est vérifiée, que, en conséquence, la variation d'entropie interne reste constante, mais que, en raison de l'importance de l'erreur relative, les résultats expérimentaux sont distribués au hasard à l'intérieur d'une large bande de valeurs. En calculant une moyenne des valeurs expérimentales ainsi que l'erreur commise sur cette moyenne par la méthode des moindres carrés, nous obtenons

II 39 $$\Delta S_m = 26 \pm 13 \text{ ue}$$

Remarquons que toutes les valeurs expérimentales, compte tenu de leur marge d'erreur, sont compatibles avec cette valeur Nous avons obtenu dans une valeur probable de ΔS_m Toutefois, cette valeur ayant été obtenue ainsi l'hypothèse d'une vérification ultérieure de la relation de HAMMETT par l'équilibre d'ionisation des phtalimides, seule cette vérification peut constituer une justification a posteriori de notre calcul.

A partir de la valeur moyenne de ΔS_m nous calculerons la variation d'enthalpie interne ΔH_m par l'équation

II-40 $$\Delta H_m = \Delta F_m + T\Delta S_m$$

l'erreur absolue sur ΔH_m sera

II-41 $$\delta\Delta H_m = \delta\Delta F_m + T\delta\Delta S_m$$

et nous admettrons pour ΔH_m une valeur moyenne égale à ± 4 kcal/mole.

Nous obtenons ainsi

	H	NO-3 2	NO-4 2	NH-3 2	NH-4 2	Cl-3	Cl-4	Br-3	Br-4
293°K	51,4	65,1	62,5	43,3	44,4	55,4	55,4	55,1	56,0
298°K	51,4	65,0	62,4	43,3	44,6	55,5	55,5	55,0	55,9
303°K	51,3	64,9	62,4	43,6	44,7				
308°K	51,5	64,8	62,3	43,6	44,9	55,4	55,4	55,0	55,9
318°K	51,3	64,6	62,1	43,7	44,9	55,5	55,1	55,0	55,8
moyenne	51,4	64,9	62,3	43,5	44,7	55,4	55,3	55,0	55,9

Remarquons que les valeurs de ΔH_m varient peu avec la température.

Nous réunirons maintenant l'ensemble de ces résultats sous la forme d'équations empiriques donnant le pK des phtalimides en fonction de la température et de la constante diélectrique du milieu.

Ces équations permettent de calculer le pK avec une erreur de ± 0,1 unité pH

Ces équations sont les suivantes

H $$pK = \frac{219}{T}\left[51,4 + 0,026\,T + 94\,(1/D - 0,5)\right]$$

NO-3 2 $$pK = \frac{219}{T}\left[65,0 + 0,026\,T + 127\,(1/D - 0,5)\right]$$

NO-4 2 $$pK = \frac{219}{T}\left[62,3 + 0,026\,T + 121\,(1/D - 0,5)\right]$$

NH-3 2 $$pK = \frac{219}{T}\left[43,5 + 0,026\,T + 75\,(1/D - 0,5)\right]$$

NH-4 2 $$pK = \frac{219}{T}\left[44,7 + 0,026\,T + 78\,(1/D - 0,5)\right]$$

Cl-3 $$pK = \frac{219}{T}\left[55,4 + 0,026\,T + 104\,(1/D - 0,5)\right]$$

Cl-4 $$pK = \frac{219}{T}\left[55,3 + 0,026\,T + 104\,(1/D - 0,5)\right]$$

Br-3 $$pK = \frac{219}{T}\left[55,0 + 0,026\,T + 103\,(1/D - 0,5)\right]$$

Br-4 $$pK = \frac{219}{T}\left[56,0 + 0,026\,T + 105\,(1/D - 0,5)\right]$$

II - 3 / Interprétation théorique

Nous avons fait précédemment l'hypothèse que l'équilibre d'ionisation des phtalimides vérifiait la relation de HAMMETT. Un premier fait nous fournit une justification qualitative de cette hypothèse : si nous examinons les valeurs des différentes grandeurs thermodynamiques (A, ΔF_m) nous remarquons que la nature du substituant a une influence prédominante. Par exemple les valeurs de A peuvent se classer ainsi, suivant la nature du substituant :

H	94
NO_2	120 - 130
NH_2	75 - 80
Cl, Br	103 - 105

Un classement du même type peut être dressé pour ΔF_m

Si la nature du substituant paraît donc déterminante sa position sur le noyau hexagonal n'aura qu'une faible influence sur les valeurs de A et de ΔF_m. De plus nous retrouvons bien l'ordre classique des substituants dans le cas d'une vérification de la relation de HAMMETT (9)

$$NO_2 > Cl, Br > H > NH_2$$

Cette première remarque est un élément favorable à l'hypothèse d'une vérification de la relation de HAMMETT

Nous fonderons donc notre interprétation sur une vérification possible de l'équation de HAMMETT. A l'aide des résultats concernant le dérivé non substitué nous calculerons les constantes ρ. Puis nous déterminerons théoriquement les constantes σ_x. Enfin nous calculerons, à partir des constantes ρ et σ_x et des grandeurs thermodynamiques relatives au dérivé non substitué, les grandeurs thermodynamiques correspondant aux dérivés substitués.

Nous montrerons également que les valeurs expérimentales des pK sont compatibles avec l'équation

II-42 $$pK_X = pK_H \pm \delta pH_H * - (\rho \pm \delta\rho)(\sigma_x \pm \delta\sigma_x$$

Une telle équation ne définit d'ailleurs pas une droite mais un domaine où doit se trouver le point expérimental, compte tenu de la marge d'erreur expérimentale, pour que la relation soit vérifiée

II - 3 a/ Calcul des constantes ρ

Nous avons montré (9) que l'on pouvait évaluer la constante ρ à partir d'expérience portant uniquement sur le dérivé non substitué. Cette constante est alors définie par

II-43 $$\rho = \frac{1 + f}{RT\ k}$$

expression dans laquelle k est une constante numérique égale à $5\ 10^{2}$ si les grandeurs thermodynamiques sont évaluées en kcal/mole, et f une fonction égale à

II-44 $$f = \frac{\Delta F_{exc}}{\Delta H_m}$$

Pour le phtalimide nous avons

II-45 $$f = \frac{94}{51} = D = 0,5$$

En tenant compte des erreurs expérimentales nous aurons donc

II-46 $$f = (1,85 \pm 0,05)(1/D - 0,5$$

Nous en tirons finalement

II-47 $$\frac{219}{T}\left(2+\frac{36}{D}\right) > \rho > \frac{219}{T}\left(1+\frac{38}{D}\right)$$

Pour chaque couple T,D nous calculerons ainsi les valeurs extrêmes de ρ

Nous obtenons

	Valeur maxima			Valeur minima		
r=	0,30	0,78	0,90	0,30	0,78	0,90
293°K	1,9			1,2		
298°K	1,9	2,2	2,3	1,2	1,5	1,7
308 K	1,8	2,2	2,3	1,2	1,5	1,7
318°K		2,1	2,3		1,5	1,7

L'erreur sur ρ est grande. Elle provient de l'erreur sur f et de la forme de la fonction $\rho_{(f)}$

II - 3 b / Calcul des constantes σ

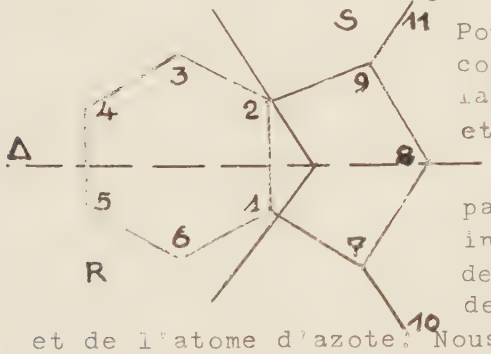
Nous avons montré (10) que l'on pouvait calculer théoriquement les constantes σ à l'aide de l'équation

II-48 $$\sigma_X = 1{,}8\ (W'_X - W_X) - (W'_H - W_H)$$

expression dans laquelle W est l'énergie des électrons mobiles de la molécule neutre, W' l'énergie des électrons mobiles de l'ion, les indices H et X indiquant que ces quantités se rapportent soit à la molécule non substituée, soit à la molécule portant le substituant X

Le problème se ramène donc au calcul des diagrammes des ions phtalimides substitués ou non

Nous emploierons de nouveau la méthode L.C M.O Nous calculerons tout d'abord le diagramme de l'ion phtalimide.



Pour ce calcul nous diviserons de nouveau l'ensemble conjugué en deux régions R et S. La région R restera la même que dans l'étude de la molécule de phtalimide et nous emploierons le même système d'orbitales

La région S est modifiée par l'ionisation. Si les paramètres d'échange peuvent être considérés comme invariants, de même que les paramètres coulombiens des atomes d'oxygène, il n'en est pas de même des des paramètres coulombiens des atomes de carbone, et de l'atome d'azote. Nous calculerons le paramètre coulombien de l'atome d'azote à l'aide de la formule I-33. Nous obtenons ainsi

$$\alpha_n = \alpha + 0{,}44\beta$$

$$\alpha_7 = \alpha_9 = \alpha + 0{,}17\beta$$

Nous obtenons ainsi les orbitales S_n

1	s	$\alpha + 2{,}782\beta$	$0{,}456\ (\phi_7 + \phi_9) + 0{,}429\ (\phi_{10} + \phi_{11}) + 0{,}468\phi_8$
2	a	$\alpha + 2{,}245\beta$	$0{,}401\ (\phi_7 - \phi_9) + 0{,}582\ (\phi_{10} - \phi_{11})$
3	s	$\alpha + 0{,}887\beta$	$0{,}129\ (\phi_7 + \phi_9) - 0{,}495\ (\phi_{10} + \phi_{11}) + 0{,}694\phi_8$
4	a	$\alpha - 0{,}815\beta$	$0{,}582\ (\phi_7 - \phi_9) - 0{,}401\ (\phi_{10} - \phi_{11})$
5	s	$\alpha - 1{,}790\beta$	$0{,}527\ (\phi_7 + \phi_9) - 0{,}247\ (\phi_{10} + \phi_{11}) - 0{,}567\phi_8$

Comme dans le cas de la molécule de phtalimide la molécule possède un axe de symétrie Δ passant par l'atome d'azote et les intégrales d'échange $\beta_{1,7}$ et $\beta_{2,9}$ seront prises égales à $0,80\beta$.

Dans le calcul L.C.M.O. des orbitales de l'ion nous tiendrons compte d'une quasi-dégénérescence entre les orbitales R_5 et S_4. Nous aurons encore 12 électrons mobiles dans le système conjugué.

Le tableau II-3 réunit les orbitales ainsi obtenues.

A l'aide des coefficients des orbitales atomiques, que l'on trouvera dans le tableau II-3, nous avons calculé les différents indices de structure de l'ion phtalimide. On trouvera ces indices dans les tableaux généraux II-4, II-5, II-6. Nous avons de plus calculé les autopolarisabilités de certains sommets

Sommet	Autopolarisabilité (β^{-1})
3 ou 6	0,408
4 ou 5	0,332
7 ou 9	0,228
10 ou 11	0,224
8	0,232

Nous avons calculé les diagrammes des ions substitués de la même façon que dans le cas des molécules substituées. Les différents résultats sont réunis dans les tableaux généraux II-4 à II-8.

Nous pouvons maintenant calculer les constantes σ_x à partir de l'équation II-48 :

X	W	W'	W'-W	$(W'-W_X) - (W'-W_H)$	σ_x
H	$12\alpha + 20,714\beta$	$12\alpha + 20,182\beta$	$-0,532\beta$	0	0
NO-3 2	$16\alpha + 27,448\beta$	$16\alpha + 26,436\beta$	$-1,012\beta$	$-0,480\beta$	0,864
NO-4 2	$16\alpha + 27,472\beta$	$16\alpha + 26,536\beta$	$-0,936\beta$	$-0,404\beta$	0,727
NH-3 2	$14\alpha + 23,016\beta$	$14\alpha + 22,764\beta$	$-0,250\beta$	$+0,282\beta$	-0,508
NH-4 2	$14\alpha + 23,172\beta$	$14\alpha + 22,826\beta$	$-0,346\beta$	$+0,186\beta$	-0,335
Cl-3	$14\alpha + 22,136\beta$	$14\alpha + 21,446\beta$	$-0,690\beta$	$-0,158\beta$	0,284
Cl-4	$14\alpha + 22,190\beta$	$14\alpha + 21,492\beta$	$-0,698\beta$	$-0,166\beta$	0,299
Br-3	$14\alpha + 21,762\beta$	$14\alpha + 21,066\beta$	$-0,696\beta$	$-0,164\beta$	0,295
Br-4	$14\alpha + 21,852\beta$	$14\alpha + 21,134\beta$	$-0,718\beta$	$-0,186\beta$	0,335

II-3 c/ Vérification de l'équation de HAMMETT :

Nous avons montré (10) que la constante σ de HAMMETT était liée à la variation d'enthalpie interne par la relation

II-49 $$\sigma_x = k \left(\Delta H_{m,X} - \Delta H_{m,H} \right)$$

expression dans laquelle k est une constante numérique égale à $5\ 10^{-2}$ si les enthalpies sont évaluées en kcal/mole.

De l'équation II-49 nous tirons

II-50 $$\Delta H_{m,X} = \Delta H_{m,H} + 20\ \sigma_x$$

De même l'expression II-44, combinée avec II-50, nous permet d'écrire

II-51 $$A_X = A_H + (37 \pm 1)\ \sigma_x$$

TABLEAU II.3

ENERGIE ET FORME DES ORBITALES DE L'ION PHTALIMIDE

Symétrie	Energie G_i	a_1^1	a_3^1	a_4^1	a_7^1	a_{10}^1	a_8^1
s	$\alpha + 2,979\beta$	0,249	0,113	0,064	0,419	0,394	0,430
a	$\alpha + 2,320\beta$	0,114	-0,058	-0,114	0,389	0,565	0,000
s	$\alpha + 1,930\beta$	0,374	0,383	0,381	-0,107	-0,206	-0,163
s	$\alpha + 1,087\beta$	0,332	0,001	-0,326	0,087	-0,447	0,391
a	$\alpha + 1,008\beta$	0,282	-0,568	-0,285	0,043	-0,119	0,000
s	$\alpha + 0,767\beta$	-0,399	-0,030	0,365	0,083	-0,318	0,446
a	$\alpha - 0,420\beta$	0,404	0,144	-0,282	-0,425	0,235	0,000
s	$\alpha - 0,942\beta$	0,277	-0,550	0,274	0,128	-0,081	-0,214
a	$\alpha - 1,352\beta$	0,404	0,144	0,282	0,371	-0,314	0,000
s	$\alpha - 1,962\beta$	-0,196	0,041	-0,048	0,504	-0,236	-0,543
a	$\alpha - 2,146\beta$	0,391	0,386	-0,384	-0,201	0,088	0,000

TABLEAU II.4

ENERGIES DES ORBITALES DES IONS PHTALIMIDES SUBSTITUES.

	H	NO_2-3	NO_2-4	NH_2-3	NH_2-4	Cl-3	Cl-4	Br-3	Br-4
	+2,979	+2,994	+2,984	+2,987	+2,982	+2,984	+2,981	+2,984	+2,980
	+2,320	+2,428	+2,463	+2,323	+2,334	+2,322	+2,327	+2,322	+2,326
	+1,930	+2,226	+2,346	+2,019	+2,018	+2,026	+2,025	+2,012	+2,012
itaies	+1,087	+2,025	+1,910	+1,566	+1,602	+1,280	+1,242	+1,151	+1,200
	+1,008	+1,260	+1,260	+0,987	+1,008	+1,087	+0,887	+0,947	+1,103
upées	+0,767	+1,037	+0,876	+0,750	+0,997	+0,769	+0,873	+0,768	+0,838
		+0,767	+0,767	+0,353	+0,282	+0,255	+0,411	+0,349	+0,128
		-0,481	+0,662						
	0,420	-0,068	-0,168	-0,435	-0,477	-0,455	-0,517	-0,456	-0,560
itaies	-0,942	-0,356	-0,734	-0,803	-0,846	-1,168	-0,998	-1,119	-1,011
non	-1,352	-1,385	-1,144	-1,217	-1,093	-1,364	-1,397	-1,366	-1,405
upées	-1,962	-1,754	-1,478	-1,367	-1,422	-1,963	-1,963	-1,963	-1,963
	-2,146	-1,964	-1,965	-1,976	-1,964	-2,205	-2,204	-2,211	-2,210
		2,286	-2,285	-2,230	-2,230				
énergie	12α	16α	16α	14α	14α	14α	14α	14α	14α
ctronique	-20,182β	-26,436β	+26,536β	+22,142β	+22,446β	+21,446β	+21,492β	+21,066β	+21,134β

TABLEAU II 5

CHARGES GLOBALES EN ELECTRONS MOBILES

Substituant		H	NO_2-3	NO_2-4	NH_2-3	NH_2-4	Cl-3	Cl-4	Br-3	Br-4
Sommet	1	1,128	1,148	1,125	0,996	1,072	1,024	1,130	1,084	1,222
	2	1,128	0,860	1,040	1,065	1,141	1,818	1,016	1,472	1,022
	3	0,972	0,566	0,686	1,066	1,065	0,535	1,022	0,958	1,124
	4	0,966	0,722	0,689	1,126	0,923	1,152	0,862	0,978	0,860
	5	0,966	1,140	0,661	1,128	1,022	0,802	1,104	1,034	0,982
	6	0,972	1,028	0,988	0,780	1,056	0,934	1,056	0,846	0,898
	7	0,710	0,792	0,683	0,708	0,708	0,708	0,706	0,736	0,704
	8	1,124	1,106	1,337	1,080	1 107	1,126	1,155	1,152	1,134
	9	0,710	0,798	0,676	0,710	0,704	0,704	0,722	0,710	0,732
	10	1,664	1,690	1,515	1,735	1,657	1,634	1,628	1,672	1,588
	11	1,664	1,590	1,480	1,664	1,637	1,654	1,450	1,654	1,616
	12		2,167 (N)	2,314 (N)	1,967 (N)	2,178 (N)	1,938	2,137	1 708	2,096
	13		1,308 (O)	1,406 (O)	0,254 (H_2)	0,072 (H_2)				
	14		1,308 (O)	1,406 (O)						

TABLEAU II-6

CHARGES FORMELLES DES IONS PHTALIMIDES

Substituant		H	NO_2-3	NO_2-4	NH_2-3	NH_2-4	Cl-3	Cl-4	Br-3	Br-4
Sommet	1	-0,04	0,00	+0,02	+0,10	+0,04	+0,14	+0,04	-0,08	-0,06
	2	-0,04	+0,30	+0,10	+0,03	-0,04	-0,65	+0,15	-0,30	+0,14
	3	+0,12	+0,60	+0,46	+0,03	+0,04	+0,63	+0,15	+0,21	+0,04
	4	+0,12	+0,44	+0,45	-0,03	+0,18	+0,02	+0,31	+0,19	+0,31
	5	+0,12	+0,02	+0,48	-0,03	+0,09	+0,37	+0,06	+0,13	+0,18
	6	+0,12	+0,12	+0,16	+0,32	+0,05	+0,23	+0,11	+0,32	+0,27
	7	+0,38	+0,37	+0,46	+0,39	+0,40	+0,46	+0,46	+0,43	+0,46
	8	-1,04	-0,96	-1,19	-0,96	-1,01	-0,96	-0,99	-0,99	-0,97
	9	+0,38	+0,37	+0,47	+0,39	+0,40	+0,46	+0,45	+0,46	+0,43
	10	-0,57	-0,54	-0,37	-0,64	-0,56	-0,47	-0,46	-0,50	-0,42
	11	-0,57	-0,44	-0,34	-0,57	-0,54	-0,49	-0,28	-0,49	-0,45
	12		-1,00 (N)	-1,17 (N)	-0,87 (N)	-1,08 (N)	-0,77	-0,97	-0,54	-0,93
	13		-0,16 (O)	-0,26 (O)	+0,84 (H_2)	+1,00 (H_2)				
	14		-0,16 (O)	-0,26 (O)						

TABLEAU II-7

INDICES DE VALENCE LIBRE

		H	NO-3 2	NO-4 2	NH-3 2	NH-4 2	Cl-3	Cl-4	Br-3	Br-4
Sommet	1	0,044	0,008	0,014	0,246	0,125	0,314	0,220	0,078	0,430
	2	0,044	0,398	0,200	0,188	0,220	0,066	0,180	0,326	0,298
	3	0,410	0,576	0,848	0,030	0,635	0,158	0,432	0,421	0,428
	4	0,522	0,906	0,608	0,498	0,252	0,506	0,188	0,604	0,080
	5	0,522	0,408	0,966	0,422	0,539	0,694	0,500	0,542	0,622
	6	0,410	0,294	0,496	0,660	0,367	0,772	0,400	0,590	0,550
	7	0,290	0,320	0,330	0,332	0,275	0,272	0,232	0,278	0,286
	8	0,290	0,346	0,338	0,278	0,280	0,260	0,308	0,322	0,336

TABLEAU II-8

INDICES DE LIAISON MOBILE.

		H	NO-3 2	NO-4 2	NH-3 2	NH-4 2	Cl-3	Cl-4	Br-3	Br-4
Liaison	1-2	0,756	0,776	0,776	0,672	0,695	0,644	0,628	0,796	0,482
	2-3	0,700	0,306	0,530	0,606	0,560	0,804	0,692	0,416	0,746
	3-4	0,622	0,240	0,354	0,414	0,537	0,570	0,608	0,460	0,558
	4-5	0,588	0,586	0,310	0,820	0,495	0,656	0,482	0,668	0,502
	5-6	0,622	0,738	0,456	0,490	0,698	0,382	0,750	0,522	0,608
	6-1	0,700	0,700	0,780	0,582	0,667	0,578	0,582	0,620	0,574
	1-7	0,232	0,248	0,162	0,232	0,245	0,196	0,302	0,238	0,246
	7-8	0,536	0,514	0,542	0,534	0,535	0,538	0,502	0,502	0,512
	8-9	0,536	0,524	0,494	0,520	0,532	0,534	0,542	0,544	0,538
	7-10	0,674	0,650	0,698	0,634	0,677	0,726	0,696	0,714	0,688
	2-9	0,232	0,252	0,226	0,266	0,257	0,218	0,232	0,194	0,206
	9-11	0,674	0,652	0,674	0,668	0,663	0,720	0,650	0,672	0,652
	r-12		0,610	0,460	0,468	0,452	0,200	0,450	0,435	0,592
	12-13		0,750(N-O)	0,828(N-O)	0,682(N-H_2)	0,448(N-H_2)				

TABLEAU II-9

VERIFICATION DE L'EQUATION DE HAMMETT.

	H	NO-3 2	NO-4 2	NH-3 2	NH-4 2	Cl-3	Cl-4	Br-3	Br-4
$\Delta H_{m(exp)}$	51,4±4	64,9±4	62,3±4	43,5±4	44,7±4	55,4±4	55,3±4	55,0±4	55,9±4
$\Delta H_{m(cal)}$	51,4±4	68,7±4	65,9±4	41,2±4	44,7±4	57,1±4	57,4±4	57,3±4	58,1±4
A (exp)	94±5	127±6	121±6	75±4	78±4	104±5	104±5	103±5	105±5
A (cal)	94±5	126±7	121±7	75±6	82±6	104±6	105±6	105±6	106±6

Le tableau II-9 montre la correspondance entre les grandeurs calculées par les expressions II-50 et II-51 et les grandeurs expérimentales. L'accord entre les grandeurs calculées et les grandeurs expérimentales est très bon. Il est matérialisé par les figures II-2 et II-3.

Les figures II-4 et II-5 montrent deux exemples de la comptabilité des mesures expérimentales avec l'équation II-42.

II-3 d/ Conclusion

La vérification de la relation de HAMMETT par l'équilibre d'ionisation des phtalimides ayant été mise en évidence au paragraphe II-3 c l'hypothèse que nous avions faite pour le calcul de la valeur moyenne ΔS_m se trouve légitimée.

Remarquons que notre raisonnement n'est pas tautologique : en effet, si l'accord entre les valeurs expérimentales et calculées de ΔH_m ne prouve rien quant à la valeur de notre hypothèse, l'accord entre les valeurs expérimentales et calculées de A suffit à légitimer notre méthode de calcul.

Le calcul des valeurs expérimentales de A à partir des mesures de pK est en effet totalement indépendant de notre hypothèse sur ΔS_m. La vérification de l'équation II-51 suffit donc à montrer que l'équation de HAMMETT s'applique bien à l'équilibre d'ionisation des phtalimides et rend donc légitime l'hypothèse d'une valeur constante de ΔS_m

Figure II-2 : Vérification de la relation de HAMMETT
Correspondance entre $\Delta H_{m(cal)}$ et $\Delta H_{m(exp)}$

Figure II-3 : Vérification de la relation de HAMMETT
Correspondance $A_{(cal)}$ et $A_{(exp)}$

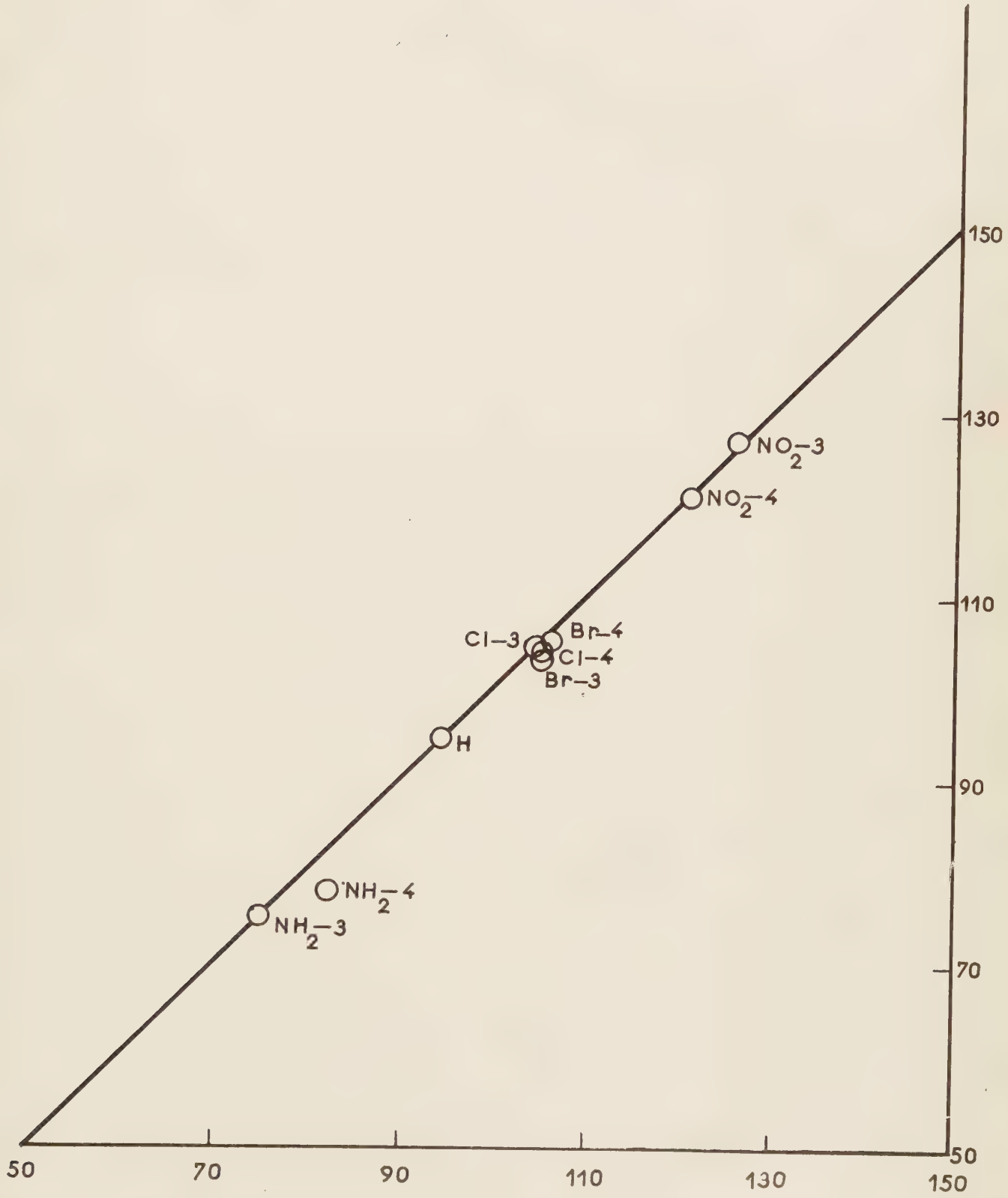


Figure II-4 : Vérification de la relation de HAMMETT
Comptabilité des résultats expérimentaux et de l'équation II-42

Conditions expérimentales : T = 298° K
r = 0,30

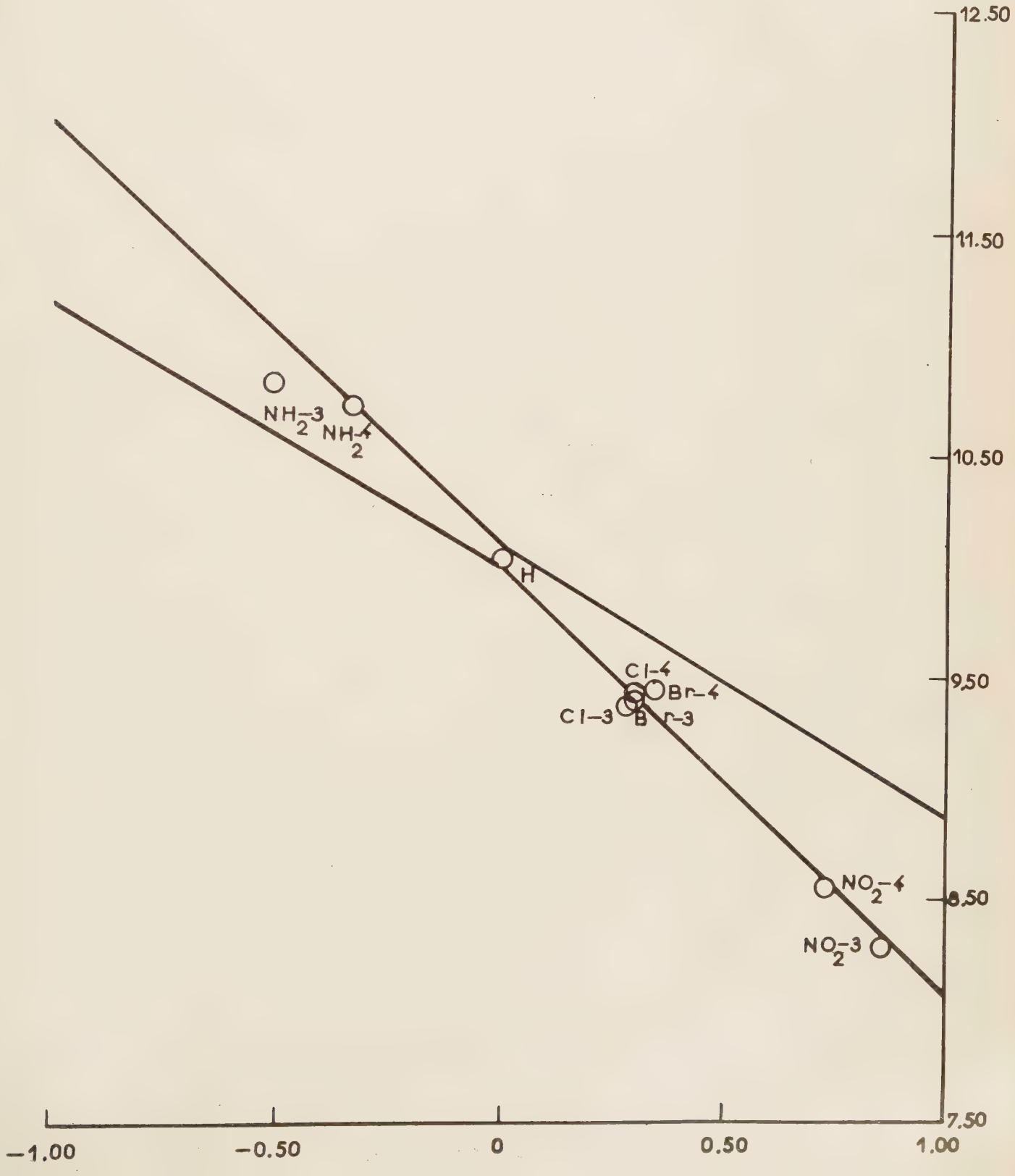
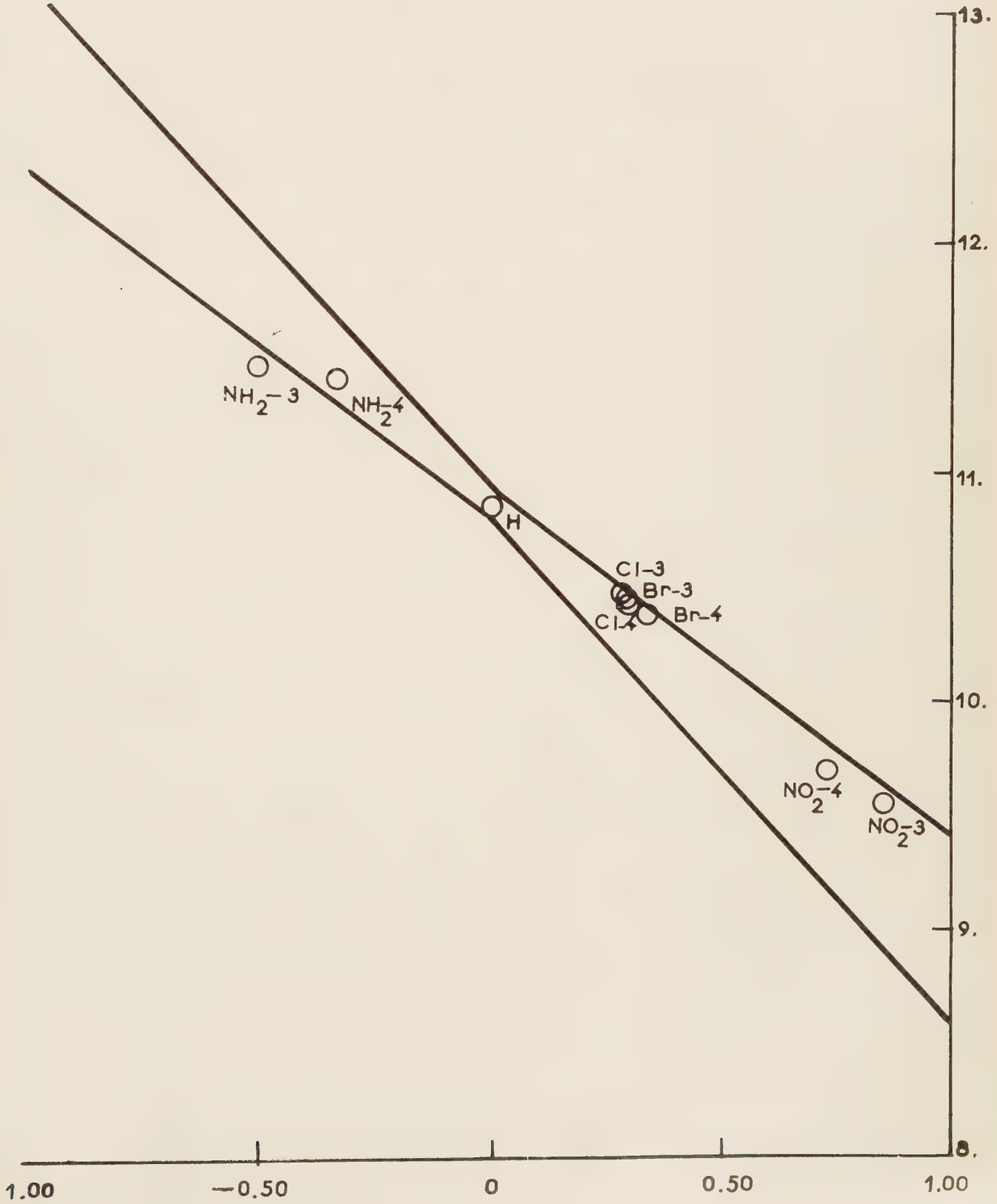


Figure II-5 : Vérification de la relation de HAMMETT
Comptabilité des résultats expérimentaux et de l équation II-42

Conditions expérimentales : T = 298° K
r = 0,78



Bibliographie de la section II :

1 GLASSTONE, LAIDLER et EYRING "The Theory of rate Processes" Mc Graw-Hill N Y 1941 p 195

2 GLASSTONE, LAIDLER et EYRING loc. cit. p 196

3 F.A. LINDEMANN Trans Faraday Soc 17 599 (1922)

4 P. PASCAL "Chimie Générale" Masson 1950 II p 50

5 E S. AMIS "Kinetics of Chemical Change in Solution" Macmillan N Y 1949 p 77

6 G SCATCHARD J. Am Chem. Soc 52 52 (1930)

7 R H FOWLER et E A. GUGGENHEIM "Statistical Thermodynamics" Cambridge 1952 p. 394

8 E S AMIS loc cit p 157 158

9 L.P HAMMETT J. Am. Chem. Soc. 59 96 (1937)

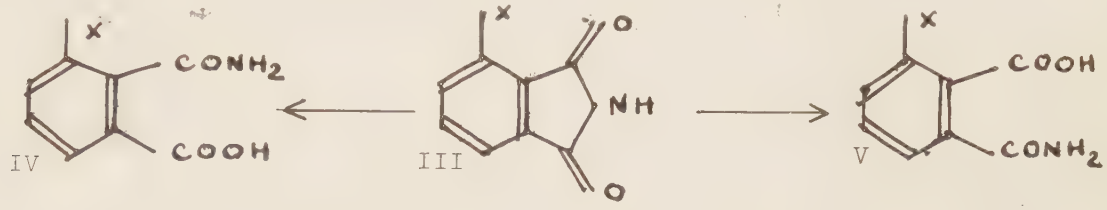
10 C.R. GUERILLOT Compt. rendus Ac. Sc. 242 2565 (1956)

10 C R. GUERILLOT Compt. Rendus Ac. Sc. 242 2723 (1956)

ETUDE DE L'HYDROLYSE ALCALINE

En milieu alcalin une solution de phtalimide (1) est le siège d'une réaction d'hydrolyse dont le produit final est un acide ortho amide, l'acide phtalamique (II)

L attaque du réactif hydrolysant peut se faire sur l'un ou l'autre des deux carbones du cycle latéral et, dans le cas d'un phtalimide substitué (III), nous pourrons nous attendre à obtenir un mélange des deux acides phtalamiques théoriquement possibles, (IV) et (V)



Quel que soit le mécanisme envisagé les résultats de la cinétique chimique ne nous permettront pas de distinguer entre les deux points d'attaque et nous ne pourrons mesurer que la somme des constantes de vitesse relatives aux deux points d'attaque possibles

Dans le cas du phtalimide seulement il sera possible, la symétrie de la molécule entraînant l'égalité des deux constantes de vitesse, d'évaluer les constantes de vitesse correspondant à chacun des points d'attaque

L'étude du mécanisme de réaction, de l'influence du solvant, de la température, ne sera donc possible directement que dans le cas du dérivé non substitué. L'étude des dérivés substitués nécessitera quelques hypothèses complémentaires

Nous séparerons donc l'étude de l'hydrolyse alcaline des phtalimides en deux parties

étude du phtalimide
étude des phtalimides substitués

III A Etude cinétique de l hydrolyse alcaline du phtalimide

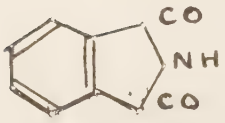
III A 1 Introduction

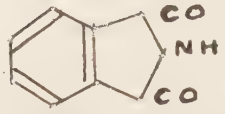
En présence d ions OH une solution de phtalimide est le siège d'une réaction d hydrolyse dont le produit final est l acide phtalamique. L'acidité de l'hydrogène lié à l'azote produit une ionisation importante dans les conditions expérimentales que nous avons adoptées. Les formes neutres et ionisées coexistent dans la solution et nous devrons envisager un certain nombre de mécanismes correspondant soit à l'une des réactions ci dessous, soit à la superposition de deux ou plusieurs d'entre elles

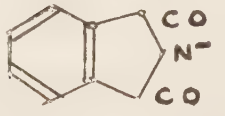
Les espèces chimiques en présence sont, si nous faisons abstraction de l alcool éthylique dans le cas des solvants hydroalcooliques, le phtalimide et l'ion phtalimide d une part, les ions H^+ et OH^- et la molécule d'eau H_2O d autre part

Nous écarterons l'hypothèse d'une réaction entre les deux ions négatifs une telle réaction est favorisée par un abaissement de la constante diélectrique et nous verrons ultérieurement que nos résultats indiquent un effet contraire

Les réactions théoriquement possibles sont donc

R/I  + OH^- →

R/II  + OH_2 | →

R/III  + OH_2 →

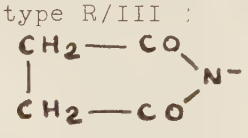
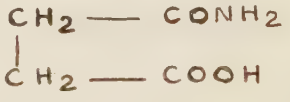
Nous avons étudié la réaction d'hydrolyse par la méthode acidimétrique. Dans ces conditions la donnée expérimentale est le résultat d'un dosage en retour de l'acide formé après un temps de réaction mesuré. L'égalité des concentrations initiales en soude et en phtalimide entraine que le résultat de ce dosage mesure la quantité totale de phtalimide, sous forme de molécules ou d'ions, présente dans la solution à l'instant de mesure. L'interprétation de cette donnée expérimentale, c'est-à-dire le calcul d'une constante de vitesse, dépendra des hypothèses faites sur le mécanisme de réaction.

Signalons maintenant quelques résultats obtenus par d'autres auteurs.

Dans une étude cinétique à pH constant effectuée au polarographe KORSHUNOV et ses collaborateurs (1) ont observé une accélération de la vitesse d'hydrolyse liée à l'accroissement du pH.

Dans un diplome d'études supérieures LE TROUIT (2) a également observé ce phénomène. Nous utiliserons plus bas ses résultats cf p. 42 à 47

Dans une étude sur l'ionisation et l'hydrolyse du succinimide H.F. WALTON et A.A. SCHILT (3) admettent que l'hydrolyse ne se fait que par la réaction du type R/III :

 + OH_2 → 

Enfin, dans une étude générale de l'hydrolyse des imides, SIRCAR (4) admet une réaction générale

imide + soude ——————o sel de sodium de l'acide amide.

et calcule la constante de vitesse sans tenir compte de l'équilibre d'ionisation. Remarquons toutefois que le mécanisme ainsi proposé revient à admettre que l'hydrolyse ne dépend que de la réaction R/I

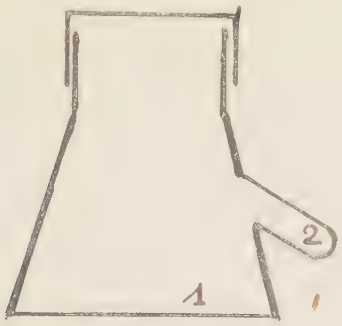
Il est impossible d'écarter à priori l'une ou l'autre des trois réactions théoriquement possibles envisagées. Nous calculerons donc dans chacun des cas la loi de vitesse et nous la comparerons d'une part à nos résultats expérimentaux (obtention d'une bonne constante) et d'autre part aux résultats des auteurs cités plus haut.

III-A-2/ Méthode expérimentale :

Nous avons étudié l'hydrolyse du phtalimide à plusieurs températures dans différents solvants hydroalcooliques. Les solvants hydroalcooliques, définis comme précédemment, correspondaient aux rapports

0,00 - 0,30 - 0,78 - 0,90.

Les temperatures etaient égales à 293, 298, 308, 318 K. Nous avons opéré suivant la méthode classique des fioles simultanees (5), les fioles étant conformes au croquis ci joint. Ces fioles representent une variante de la fiole pour études cinétiques proposee par J. VENE et J. TIROUFLET (6). L emploi d un bouchon rodé creux évite la pollution de la solution réagissante par le caoutchouc ou le liège du bouchon et assure une meilleure étanchéité. Les fioles à reaction du type ci contre permettent une precision de l ordre de la seconde sur le temps de reaction.



La concentration en phtalimide etait égale à $M\ 10^{-3}$

La soude, de concentration $N\ 10^{-2}$, a ete préparée à partir d échantillons dosés Fixanal. Dans le cas des solutions hydroalcooliques nous avons prepare la soude à l aide d un melange hydroalcoolique identique au solvant du phtalimide.

Toutes les solutions ont été préparees à partir d eau tridistillee sur permanganate puis sur baryte et d alcool absolu redistillé sur baryte caustique anhydre. Ces solvants ont été préparés au fur et à mesure de leur emploi. Les fioles etalon servant à la préparation des mélanges ont été rincées prealablement à l aide du solvant et remplies d azote.

Nous avons opere suivant la technique ci dessous.

Dans la fiole laboratoire prealablement remplie d azote nous plaçons en (1) 59cc de solution de phtalimide $M\ 10^{-3}$ et en (2) 5cc de soude $N\ 10^{-2}$, ces quantites ayant été mesurees à l aide de pipettes étalon. La fiole est alors portée, dans un thermostat, à la température choisie pour la réaction. Lorsque l équilibre de temperature est établi, soit près d un quart d heure après, les deux solutions sont melangées intimement, l instant O de la réaction est alors defini à la demi seconde près. La variation de température lors du melange est negligeable.

Quelques instants avant la mesure on prepare dans un bouchon rodé, identique à celui qui ferme la fiole laboratoire, une quantité d acide chlorhydrique $N\ 10^{-2}$, mesuree à l aide d une microburette étalon au 1/20, légèrement inferieure à la quantite nécessaire à la neutralisation de la soude restante. Cette quantité a été determinee au cours d une experience preliminaire.

L acide chlorhydrique utilise a ete prepare à l aide d échantillons dosé Fixanal et d eau tridistillee. Son titre a été ajusté avec celui de la soude avec une précision supérieure à 1%.

A l instant final on bloque pratiquement le système dans l état meme où il se trouve en additionnant la quantité d acide chlorhydrique ainsi preparé au melange reactionnel. L instant final est ainsi défini à la seconde près. L indicateur de virage, choisi en fonction de la température, du melange hydroalcoolique et de la zone de virage desiree pour éviter les zones tampons dues tant au phtalimide qu à l acide phtalamique formé, avait été ajouté dans le bouchon creux à l acide de trempe.

Le dosage est alors terminé à l aide de la microburette etalon en présence d un témoin de virage et sous eclairage standard (blanc Z). Nous obtenons un virage à la goutte près, soit au 1/20 de cc près.

Le thermostat etait fidèle au 1/10 de degré près.

III A 3/ Etude de la zone de virage de quelques indicateurs usuels

Dans l eau pure et à 298 K les pK du phtalimide et de l acide phtalamique sont respectivement égaux à 10,00 et 3,80. Si nous admettons que la zone tampon correspondante s étend sur 2 unités pH de part et d autre de la valeur du pK, ce qui est évidemment une limite superieure, nous nous trouverons en présence de deux zones tampon s étendant de pH 1,8 à pH 5,8 et de pH 8 à pH 12.

Si nous voulons titrer la soude non neutralisée par l'acide phtalam que il faut que le pH de virage de l'indicateur soit plus élevé que le pK de l'acide et plus bas que celui de l'imide. Nous devrons donc nous placer entre les deux zones tampon, soit entre pH 6 et pH 8.

Afin de choisir correctement l'indicateur nous avons déterminé l'emplacement et l'étendue de sa zone de virage en fonction du solvant et à 298° K en additionnant de la soude ou de l'acide chlorhydrique à un tampon choisi et en comparant la solution avec des témoins acide et basique de même concentration en indicateur

Les pH extrêmes sont mesurés au pH mètre.

Les résultats restent assez approximatifs et les pH indiqués dans le tableau ci-dessous sont entachés d'une erreur de ± 0,1 unité pH

Indicateur	0,00	0,30	0,78	0,90
Bleu de bromothymol	6,0 - 7,6	6,5 - 7,8	8,2 - 9,3	9,0 - 9,5
Acide rosolique	6,2 - 7,0	6,5 - 7,3	7,6 - 8,1	8,0 - 8,5
Rouge neutre	6,7 - 8,0	7,0 - 8,0	7,0 - 8,0	7,1 - 8,2
Phenolsulfonephtaleine	6,7 - 8,4	7,0 - 8,8	9,0 9,5	9 5 -10,1

III-A-4/ Recherche du mécanisme réactionnel *

a) Généralités : Dans tous les cas nous admettrons que les vitesses des réactions dont l'ensemble constitue le mécanisme d'hydrolyse sont beaucoup plus faibles que la vitesse d'évolution vers l'équilibre des équilibres d'ionisation du solvant et du phtalimide. Nous admettrons donc qu'à chaque instant, au cours de la réaction, les équations décrivant ces équilibres sont vérifiées

Nous admettrons de plus que pendant la durée de la réaction la fraction d'acide phtalamique non ionisée reste négligeable

Nous supposerons enfin les coefficients d'activité égaux à l'unité ce qui nous permettra de confondre activité et concentration.

Nous noterons

K_p la constante d équilibre d'ionisation du phtalimide

K_s la constante d'équilibre d'ionisation du solvant

x la concentration du phtalimide non ionisé

z la concentration du phtalimide ionisé

y la concentration totale en phtalimide

w la concentration en ion hydroxyle

a le rapport K_p/K_s

b la concentration en ion Na^+

u la concentration en anion de l acide phtalamique.

Nous aurons alors

III-1 $$y = x + z$$

III-2 $$a = K_p/K_s$$

III-3 $$x = \frac{1}{1 + aw} y$$

III-4 $$z = \frac{aw}{1 + aw} y$$

* Nota : *Dans toute cette partie nous avons confondu mécanisme réactionnel et stade déterminant du mécanisme réactionnel. Ce dernier est seul accessible à la cinétique.*

III 5 $y_o = b$

III 6 $u_o = 0$

Dans les conditions expérimentales de l étude à pH libre la condition de neutralité électrique s'écrit, à un instant θ quelconque

III 7 $u + w + z = b = y_o$

La condition de conservation matérielle s écrit, à l'instant θ

III 8 $u + x + z = y_o$

et, en comparant III-7 et III-8, nous en tirons

III 9 $w = x$

L équation III-3 prend alors la forme

III 10 $y = ax^2 + x$

d'où nous tirons x

III 11 $$x = \frac{-1 + (1 + 4ay)^{1/2}}{2a}$$

puis z

III 12 $$z = y - \frac{1 + (1 + 4ay)^{1/2}}{2a}$$

Rappelons maintenant que la mesure porte sur $u_{(\theta)}$ quantité d acide phtalamique formé à l'instant θ. Quel que soit le mécanisme proposé la forme différentielle de la loi de vitesse portera sur y et sera du type

III 13 $$\frac{\partial y}{\partial \theta} = f_{(x, z, \ldots)}$$

Pour rendre intégrable une équation du type III-13 il faudra

- soit évaluer f en fonction de y
- soit évaluer $\frac{\partial y}{\partial \theta}$ en fonction de $\frac{\partial x}{\partial \theta}$ ou de $\frac{\partial z}{\partial \theta}$, f étant évaluée en fonction de x ou de z

Le calcul direct de $\frac{\partial x}{\partial \theta}$ se décompose ainsi

III 14 $$\frac{\partial x}{\partial \theta} = \frac{\partial x}{\partial \theta}_{\text{hydrolyse}} + \frac{\partial x}{\partial \theta}_{\text{ionisation}}$$

Il en est de meme de $\frac{\partial z}{\partial \theta}$

En général nous évaluerons $f_{(x, z \ldots)}$ en fonction de y dans les études à pH constant et, à pH libre nous utiliserons la seconde méthode en calculant la différentielle par l'équation III-10

Indépendamment de toute hypothèse nous pouvons mettre en évidence un ralentissement de la vitesse d'hydrolyse lié à un abaissement de la constante diélectrique Le tableau suivant indique, pour les différents solvants et à 298° K, les temps de réactions correspondant à des valeurs de u voisines de $0,5 y_o$

r = 0,00	θ = 16 30	u = 0,500 y_o
r = 0,30	θ = 34	u = 0,492 y_o
r = 0,78	θ = 260	u = 0,512 y_o
r = 0,90	θ = 350	u = 0,488 y_o

b) Hypothèse sur le mécanisme d'hydrolyse : A partir des trois réactions théoriquement possibles (Voir page 40) nous pouvons envisager les combinaisons suivantes

1) Réaction I seule
2) Réaction II seule
3) Réaction III seule
4) Réactions I et II en compétition
5) Réactions I et III en compétition
6) Réactions II et III en compétition
7) Réactions I, II et III en compétition

Parmi ces hypothèses nous effectuerons un premier choix en utilisant les deux critères suivants

-) à pH constant (parce qu'imposé ex: polarographie) la pseudo constante du premier ordre doit être une fonction croissante de w.

-) à pH variable (ex cinétique classique) il doit exister une constante de vitesse

Nous avons calculé les lois de vitesse dans tous les cas indiqués plus haut. Nous ne développerons le calcul que pour les hypothèses 1,3 et 5 qui satisfont aux deux critères précédents. En effet, dans l'hypothèse 2 la pseudo constante est une fonction décroissante de w et les hypothèses 4, 6 et 7 ne conduisent pas à la détermination d'une constante de vitesse. Nous avons obtenu les lois de vitesse suivantes

-) à pH constant

Hypothèse 1 :

III-15 $$\frac{\partial y}{\partial \theta} = - k_1 \frac{W}{1+aw} y$$

III-16 $$k_{1,w} = k_1 \frac{W}{1 + aw}$$

$k_{1,w}$ étant la pseudo constante du premier ordre mesurée par les expériences effectuées à pH constant. Il en résulte

III-17 $$\frac{\partial}{\partial w}(k_{1,w}) = k_1 \frac{1}{(1+aw)^2} > 0 \text{ quel que soit } w$$

et l'hypothèse 1 satisfait au premier critère.

Hypothèse 3

III-18 $$\frac{\partial y}{\partial \theta} = - k_3 \frac{aw}{1 + aw} y$$

soit

III-19 $$k_{3,w} = k_3 \frac{aw}{1 + aw}$$

Il vient encore

III-20 $$\frac{\partial}{\partial w}(k_{3,w}) = k_3 \frac{a}{(1 + aw)^2} > 0 \text{ quel que soit } w$$

L'hypothèse 3 satisfait donc bien au premier critère

Hypothèse 5

III-21 $$\frac{\partial y}{\partial \theta} = - (k_5' + ak_5') \frac{w}{1 + aw} y$$

soit

III-22 $$k_{5,w} = (k_5' + ak_5') \frac{w}{1 + aw}$$

et de nouveau

III-23 $$\frac{\partial (k_{5,w})}{\partial w} = k_5' + ak_5' \frac{1}{1 + aw^2} > 0 \text{ quel que soit } w$$

l'hypothèse 5 satisfait donc au premier critère

-) à pH variable

Hypothèse 1 :

III-24 $$\frac{\partial y}{\partial \theta} = - k_1 x^2$$

et, en tenant compte de III-10 :

III-25 $$\frac{\partial y}{\partial \theta} = (1 + 2ax) \frac{\partial x}{\partial \theta}$$

l'équation III-24 devient donc :

III-26 $$(1 + 2ax) \frac{\partial x}{\partial \theta} = - k_1 x^2$$

soit, en intégrant,

III-27 $$k_1 = \frac{1}{\theta} \left(\frac{x^\circ - x}{x^\circ x} + 4{,}606 \log \frac{x^\circ}{x} \right)$$

expression dans laquelle x° est la valeur de x à l'instant initial

Hypothèse 3 :

III-28 $$\frac{\partial y}{\partial \theta} = -k_3 z$$

et, en tenant compte de

III-29 $$\frac{\partial y}{\partial \theta} = [1 + 0{,}5 (az)^{-1/2}] \frac{\partial z}{\partial \theta}$$

l'équation III-28 devient

III-30 $$[1 + 0{,}5 (az)^{-1/2}] \frac{\partial z}{\partial \theta} = - k_3 z$$

et, en intégrant,

III-31 $$k_3 = \frac{1}{\theta} \left[2{,}303 \log (z^\circ / z) + \frac{1}{az} - \frac{1}{az^\circ} \right]$$

Hypothèse 5

III-32 $$\frac{\partial y}{\partial \theta} = - k_5' x^2 - k_5'' z$$

soit encore, avec $z = ax^2$,

III-33 $$\frac{\partial y}{\partial \theta} = - (k_5' + ak_5'') x^2$$

et, en tenant compte de III-25,

III-34 $$(1 + 2ax) \frac{\partial x}{\partial \theta} = - (k_5' + ak_5'') x^2$$

soit, en intégrant :

III-35 $$(k_5' + ak_5'') = \frac{1}{\theta} \left[\frac{x^\circ - x}{x^\circ x} + 4{,}606\ a \log (x^\circ / x) \right]$$

Dans tous les cas, nous avons obtenu de bonnes constantes dans l'étude à pH variable et le sens de la variation de la pseudo constante du premier ordre de l'étude à pH constant est en accord avec les résultats expérimentaux de KORSHUNOV et de LE TROUIT.

Ce résultat peut sembler quelque peu paradoxal. Pourtant l'examen des différentes lois de vitesse obtenues nous montre que ces lois sont liées entre elles par la relation :

III-36 $$k_1 = (k_5' + ak_5'') = ak_3$$

c) Vérification expérimentale de la relation III-36 : à pH constant les lois de vitesse relatives aux hypothèses 1 et 5 sont formellement équivalentes et nous pouvons écrire $k_{1,w}$ sous la forme

III-37 $$\log k_{1,w} = \log k_1 + \log \frac{w}{1 + aw}$$

de même

III-38 $$\log k_{3,w} = \log k_3 + \log \frac{aw}{1 + aw}$$

A l'aide des résultats de LE TROUIT nous allons calculer $\log k_1$ et $\log k_3$ et l'équation III-36 sera vérifiée si nous obtenons

III-39 $$\log k_1 - \log k_3 = \log a$$

LE TROUIT a étudié l'hydrolyse du phtalimide en milieu tampon, dans un solvant voisin de r = 0,10 et à une température de 298° K. La force ionique de la solution, certainement importante en raison du fort pouvoir tampon nécessaire, n'a pas été indiquée

Dans ces conditions nous admettrons

$pK_s = 14,1$

$pK_p = 9,8$

$a = 1,8\ 10^4$

$\log a = 4,26$

Le calcul est résumé dans le tableau suivant

pH	w	$\log \frac{w}{1+aw}$	$\log \frac{aw^2}{1-aw}$	$\log K_{exp}$	$\log k_1$	$\log k_3$
7,91	$5,9 10^{-7}$	-6,24	-1,98	-5,03	1,21	-3,05
9,11	$1,0 10^{-5}$	-5,07	-0,81	-3,82	1,25	-3,01
10,21	$1,3 10^{-4}$	-4,41	-0,15	-3,33	1,08	-3,18
11,94	$5,0 10^{-3}$	-4,26	-0,01	-3,22	1,04	-3,21
13,0	$6,3 10^{-2}$	-4,25	0	-3,07	1,18	-3,07
13,7	0,4	-4,25	0	-3,00	1,25	-3,00
			moyenne		1,17	-3,09

et, en introduisant ces valeurs dans III-39 nous obtenons

$$\log a = 1,17 - (-3,09) = 4,26$$

L'équation III-36 est donc bien vérifiée par les résultats obtenus par LE TROUIT.

L'équation III-36 est également vérifiée par l'étude à pH libre

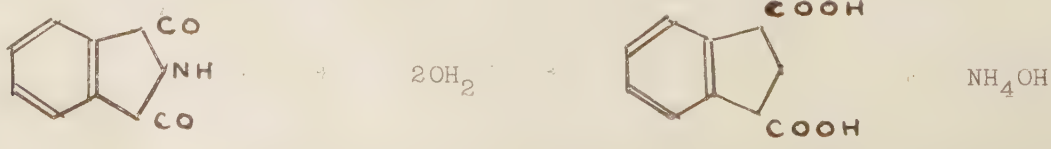
Ainsi, pour r = 0,00 nous obtenons

T	$\log k_2$	$\log K_1$	$\log K_1 k_3$	$\log a$
293° K	-3,28	1,07	4,35	4,25
298° K	-3,21	1,15	4,36	4,23
308° K	-2,64	1,32	3,96	3,93
318° K	-2,30	1,48	3,78	3,74

d) <u>Choix d'un mécanisme de réaction</u> La relation III-36 est donc vérifiée tant à pH libre qu'à pH constant. Il en résulte que les trois hypothèses 1,3,5 semblent être vérifiées par la cinétique de l'hydrolyse alcaline. De plus la vérification de l'équation III-36 nous permet d'affirmer que le mécanisme vrai correspond à l'une des trois hypothèses 1,3,5. La comparaison de nos résultats avec les autres réactions d'ouverture du cycle latéral des phtalimides nous permettra de faire un choix entre ces trois hypothèses.

L'étude générale de l'ouverture du cycle latéral des phtalimides n'est pas notre but. Rappelons pourtant que cette ouverture se fait encore

- à chaud et en milieu fortement acide suivant

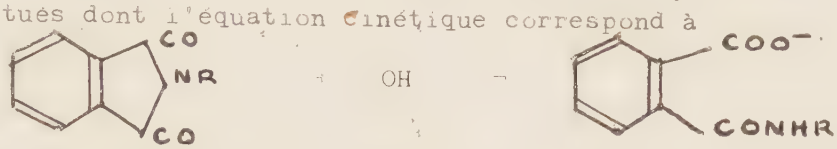


l'ammoniaque formée entrant évidemment en combinaison avec l'acide fort.

- à chaud et en milieu fortement basique, dans le cas des dérivés N substitués suivant

l'acide phtalique entrant en combinaison avec la base forte. C'est la réaction de GABRIEL

Enfin LE TROUIT a obtenu une hydrolyse alcaline des phtalimides N substitués dont l'équation cinétique correspond à



Cette réaction constitue peut-être le premier stade de la réaction de GABRIEL.

Il semble logique d'admettre dans le cas des phtalimides non substitués à l'azote un mécanisme identique. De toute façon les résultats de LE TROUIT nous obligent à admettre la possibilité d'une attaque nucléophile de l'ion hydrolyse sur les carbones du cycle latéral du phtalimide et nous interdisent de négliger la réaction I. Il en résulte que le choix ne peut se faire qu'entre les deux hypothèses I et 5

Considérons maintenant l'ion phtalimide. La répartition des charges formelles nous montre que les carbones du cycle latéral sont entourés d'une forte gaine de potentiel négatif qui nous semble devoir gêner l'approche d'une molécule aussi polaire que la molécule d'eau. C'est pourquoi la réaction II nous semble très improbable

Nous choisirons donc le mécanisme de réaction le plus simple attaque nucléophile des atomes de carbone du cycle latéral de la molécule de phtalimide par l'ion hydroxyle

Remarquons maintenant que cette attaque peut se faire sur l'un ou l'autre des deux carbones. La constante de vitesse mesurée sera alors la somme des deux constantes de vitesse correspondant à chacun des points d'attaque. Nous noterons k_7 la constante de vitesse correspondant à une attaque sur le carbone 7 et k_9 la constante de vitesse correspondant à une attaque en 9

En raison de la symétrie de la molécule nous aurons, dans le cas du phtalimide

$$k_7 = k_9 \quad 0,5 k_{exp}$$

Le tableau III-1 réunit les différentes constantes de vitesse $k_{exp.}$ obtenues à l'aide de III-27, pour le phtalimide

$$k_{exp.} = -\frac{1}{\Delta_j^i \theta} \left(\frac{\Delta_j^i x}{x_i x_j} + 4,606 \; a \log x_i/x_j \right)$$

Les erreurs sur k_{exp} sont calculées à partir des écarts à la moyenne par la méthode des moindres carrés. Nous admettrons une erreur relative moyenne de 5%.

Tableau III-1

Valeurs de k_{exp} en mole/litre-seconde pour le phtalimide

T	r= 0,00	r=0,30	r=0,78	r=0,90
293° K	11,7	8,0	2,2	1,0
298° K	14,0	9,6	2,5	1,5
308° K	21,0	15,2	4,0	2,1
318° K	31,5	21,7	8,2	2,9

III-A-5 Interprétation thermodynamique de l'hydrolyse alcaline du phtalimide

L'interprétation thermodynamique de l'hydrolyse alcaline du phtalimide comprendra deux parties

- mise en évidence de l'influence du solvant
- calcul des grandeurs thermodynamiques

a) Influence du solvant La réaction d'hydrolyse du phtalimide se ramène, dans notre conception, à l'interaction d'un ion négatif et d'un dipole Deux théories permettent d'interpréter de telles réactions les théories de LAIDLER et EYRING [7] et de AMIS et JAFFE [8]

LAIDLER et EYRING calculent les coefficients d'activité de l'ion à partir de la théorie de DEBYE-HUCKEL dont ils admettent les hypothèses de base. Puis ils calculent le coefficient d'activité du dipole à l'aide de la formule de KIRKWOOD pour le passage vapeur diluée - solvant pur et par l'expression de DEBYE-MACAULAY pour l'influence des ions de la solution. Ils admettent enfin que la distance de plus grande approche est la même pour l'ion et le complexe et obtiennent

$$\text{III-40} \qquad \ln k = \ln k^{\circ} + \frac{Nz_A^2e^2}{2\,RT}\left(\frac{1}{D} - 1\right)\left(\frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_*}\right)$$

$$\frac{N}{R\,T}\,\frac{\mu_m^2}{r_m^3}\,\frac{D-1}{2D+1}$$

$$+ \left(b_A - b_* + \frac{Ned}{RTDr}\right)\mu$$

$$\frac{N}{RT}\Sigma\phi$$

expression dans laquelle les auteurs notent

z_A la charge de l'ion μ_m le moment du dipole

r_A le rayon de l'ion

r_* le rayon du complexe

$b\mu$ le terme semi empirique de DEBYE-HUCKEL

d un terme rendant compte de la variation de D sous l'influence d'un non electrolyte

$\Sigma\phi$ un terme non électrostatique

La formule de LAIDLER et EYRING conduit à

1) une variation linéaire de ln k en fonction de la force ionique.
2) une variation quasi linéaire de ln k en fonction de 1/D. En effet l'erreur commise en prenant

$$\frac{D-1}{2D+1} \text{ ou } \frac{D-1}{2D} \text{ ou } \frac{1}{2D} \text{ ou } \frac{1}{2} \text{ ou } \frac{1}{D} \text{ ou } \frac{1}{2D} \text{ ou } 0{,}5 \text{ ou } \frac{1}{D}$$

est, dans un solvant hydroalcoolique, inférieure à 1% L'équation III-40 devient alors

$$\text{III-41} \qquad \ln k = \ln k^{\circ} \quad \frac{N}{2RT}\left[z_A^2e^2\left(\frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_*}\right) - \frac{\mu_m^2}{r_m^3}\right]\frac{1}{D}$$

$$\frac{N}{R\,T}\Sigma\phi$$

$$b_A - b_* + \frac{Ned}{RTDr}\mu$$

Si nous remarquons maintenant que le rayon du complexe de transition est au moins égal au rayon de l'ion nous aurons toujours

$$1/r_A - 1/r_* > 0$$

quel que soit le signe de l'ion nous aurons donc

III-42 $$\frac{\partial \ln k}{\partial \ln D} = \frac{N}{2RT}\left[z_A^2 e^2 \left(\frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_*}\right) - \frac{\mu_m^2}{r_m^3}\right] > 0$$

et, à un accroissement de la constante diélectrique, correspondra toujours un ralentissement de la vitesse de réaction

Rappelons que cette théorie suppose les ions sphériques, leur charge concentrée au centre et leur polarisabilité nulle.

Cette théorie est assez bien vérifiée dans le cas des réactions mettant en jeu des ions positifs. Elle est en désaccord formel avec les résultats D AKERLOF [9] sur la décomposition du diacétone alcool par l'ion OH^-. Elle est également en désaccord formel avec nos résultats sur le phtalimide (cf tableau III-1

AMIS, JAFFE et OVERMAN [10] ont repris les résultats d'AKERLOF et ont appliqué à ces résultats une théorie différente. Leur calcul comporte les étapes suivantes

- Calcul du potentiel créé par le dipole à l'extérieur de celui-ci.
- Calcul du potentiel dû à l'atmosphère ionique du dipole.
- Calcul de l'équation cinétique

La molécule est représentée par un dipole rigide placé dans une cavité sphérique de rayon a

Les auteurs supposent que le complexe de transition peut se former quand l'ion se trouve dans un certain volume V défini par $(r', r' + \Delta r)$, $(\theta', \theta' + \Delta\theta)$ et $(\phi', \phi' + \Delta\phi)$ dans un système de coordonnées sphérique dont l'origine se confond avec le centre de la cavité représentant la molécule dipolaire. Le dipole est orienté + → −. Les auteurs obtiennent alors

III-43 $$\ln k - \ln k_K = 0 + \frac{Nez_A}{RTDr'^2}\left[\mu^* - \frac{\mu^*(1 + rV)}{e^{r'}}\right] \cos\theta'$$

expression dans laquelle μ'^* et μ^* sont les moments dipolaires apparents de ONSAGER

III-44 $$\mu'^* = \mu \frac{D(n^2 + 2)}{2D + n^2}$$

et

III-45 $$\mu^* = \mu \frac{D(n^2 + 2)e^{\kappa a}}{D(2 + 2\kappa a + \kappa^2 a^2) + n^2(1 - \kappa a)}$$

n étant l'indice de réfraction interne de la molécule. Cette grandeur est liée à la polarisabilité α par

$$\alpha = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} a^3$$

Nous remarquerons que μ'^* est la valeur que prend μ^* quand κ tend vers 0. La transition vers un état standard, que l'on retrouve dans toutes les théories de ce genre, est donc une transition $\kappa \to 0$ laissant libre la constante diélectrique. Il est alors évident que la formule d'AMIS et JAFFE n'explicite pas entièrement l'influence de la constante diélectrique

En suivant une methode calquee sur celle D AMIS et JAFFE nous avons pu obtenir une formule rendant compte de l'influence de D et de μ.

Le potentiel à l exterieur d un dipole orienté + - sera donné par

III-46 $$V = \frac{\mu^* e^{-\kappa r}(1+\kappa r)}{Dr^2}\cos\theta$$

expression dans laquelle μ^* a la forme III-45

Si C_*, C_A et C_B sont respectivement les concentrations du complexe de transition, de la molécule polaire A et de l'ion B, et que nous admettons pour système de référence un système de coordonnees cylindriques r, θ, z, ayant son origine au centre du dipole A la probabilité de trouver un ion B dans le volume v défini par (r, r + dr), (θ, θ + dθ), (z, z + dz) sera donnée par la formule de BOLTZMANN

III-47 $$P_{(v)} = C_A C_B \exp\left(\frac{-V_v e z_B}{kT}\right) r\,dr\,d\theta\,dz$$

Nous admettrons maintenant que le complexe de transition ne peut se former que si l'ion se trouve dans un certain volume v_* défini par (r_*, r_* + Δr) (θ_*, θ_* + $\Delta\theta$), (z_*, z_* + Δz)

Si λ est un coefficient de probabilité ($\lambda < 1$) nous aurons

III-48 $$C_* = \lambda P_{(v_*)}$$

soit encore

III-49 $$C_* = \lambda C_A C_B r_* \Delta r_* \Delta\theta_* \Delta z_* \exp\left(-\frac{V_{v_*} e z_B}{kT}\right)$$

Posons maintenant :

III-50 $$K = \lambda r_* \Delta r_* \Delta\theta_* \Delta z_*$$

nous aurons

III-51 $$\ln\frac{C_*}{C_A C_B} = \ln K - \frac{Ne}{RT} z_B V_{v_*}$$

Si nous définissons maintenant un état de référence dans lequel V_{v_*} est égal à V° nous aurons

III-52 $$\ln\left(\frac{C_*^\circ}{C_A^\circ C_B^\circ}\right) = \ln K - \frac{Ne}{RT} z_B V$$

Nous introduisons maintenant les coefficients d'activité

III-53 $$\ln\frac{f_A f_B}{f_*} = \ln\frac{C_*}{C_A C_B} - \ln\frac{C_*}{C_A\ C_B}$$

soit

III-54 $$\ln\frac{f_A f_B}{f_*} = \frac{Ne}{RT} z_B (V^\circ - V_{v_*})$$

Nous choisirons pour état standard l etat $\kappa = 0$, $D = D$

Il vient alors

III-55 $$V^\circ = \mu_m \frac{1}{r_*^2} \frac{n^2+2}{2D+n^2}\cos\theta_*$$

et

III-56 $$V_{v_*} = \mu_m \frac{1}{r_*^2} \frac{(n^2+2)(1+\kappa r_*) e^{\kappa a - r_*}}{D(2+\kappa a+\kappa^2 a^2)+n^2(1+\kappa a)}\cos\theta_*$$

nous en tirons

$$\text{III-57} \quad \ln \frac{f_A f_B}{f_*} = \frac{Ne}{RT} z_B \frac{\mu_m}{r_*^2} (n^2 + 2) \cos\theta_* \left\{ \frac{1}{2D + n^2} - \frac{(1 + \kappa r_*) e^{\kappa(a - r_*)}}{D(2 + \kappa a + \kappa^2 a^2) + n^2(1 + \kappa a)} \right\}$$

Dans le cas d'un gros dipole a et r_* sont voisins. De plus

$$\frac{a\kappa [D(1 + \kappa a) + n^2]}{2D + n^2}$$

reste petit devant l'unité. Il en résulte

$$\text{III-58} \quad \ln \frac{f_A f_B}{f_*} = \frac{Ne}{RT} z_B \frac{\mu_m}{r_*^2} (n^2+2) \cos\theta_* \left\{ \frac{1}{2D+n^2} - \frac{1}{2D+n^2} \left[1 + \frac{D\kappa a(1-\kappa a)}{2D + n^2} + \kappa^2 r_* (a - r_*) \right] \right\}$$

soit finalement

$$\text{III-59} \quad \ln k = \ln k^\circ + \frac{Ne}{RT} z_B \frac{\mu_m}{r_*^2} (n^2+2) \cos\theta_* \left\{ \frac{1}{2D^\circ + n^2} - \frac{1}{2D + n^2} \left[1 + \frac{D\kappa a (1 - \kappa a)}{2D + n^2} - \kappa^2 r_* (a - r_*) \right] \right\}$$

Dans les conditions expérimentales où nous nous sommes placés κ est petit et l'équation III-59 se met sous la forme

$$\text{III-60} \quad \Delta F = \Delta F_m + Ne\, z_B \frac{\mu_m}{r_*^2} (n + 2) \cos\theta_* \left\{ \frac{1}{2D^\circ + n^2} - \frac{1}{2D + n^2} \right\}$$

Nous admettrons $n^2 = 2$, en accord avec KIRKWOOD et WEISTHEIMMER (11).

La formule III-60 montre que, dans les conditions expérimentales choisies, ie forte dilution et force ionique négligeable, la variation d'énergie libre d'activation doit être une fonction de

$$\frac{1}{2D + 2}$$

Nous calculerons ΔF à partir de

$$\text{III-61} \quad k = \frac{kT}{h} \exp - \frac{\Delta F}{RT}$$

où k est la constante de BOLTZMANN et h la constante de PLANCK

Nous avons obtenu ainsi (tableau III-2)

Tableau III-2

Variation d'énergie libre d'activation (kcal/mole)

T°	r = 0,00	r = 0,30	r = 0,78	r = 0,90
293° K	16,11	16,33	17,09	17,54
298° K	16,29	16,52	17,31	17,61
308° K	16,61	16,81	17,63	18,02
318° K	16,90	17,13	17,15	18,41

Si nous écrivons maintenant III-60 sous la forme

$$\text{III-62} \quad \Delta F = \Delta F_m + A \left(\frac{1}{2D^\circ + 2} - \frac{1}{2D + 2} \right)$$

en tenant compte du tableau II-2 et III-62 nous obtenons

$$A = 140 \pm 10 \text{ kcal/mole}$$

b) Calcul des grandeurs thermodynamiques : Nous admettrons, comme pour l'étude de la force acide

$$D^{\circ} = 2$$

L'équation III-62 nous permet de calculer les valeurs moyennes de ΔF_m pour chaque température

$T = 293^{\circ}K$	$\Delta F_m = 50,30$ kcal/mole
$T = 298^{\circ}K$	$\Delta F_m = 50,43$ kcal/mole
$T = 308^{\circ}K$	$\Delta F_m = 50,66$ kcal/mole
$T = 318^{\circ}K$	$\Delta F_m = 50,85$ kcal/mole

En appliquant maintenant la relation classique

$$\Delta F = \Delta H + T\Delta S$$

nous obtenons les valeurs

$$\Delta S_m = 22,5 \pm 1 \text{ ue}$$

$$\Delta H_m = 43,7 \pm 3 \text{ kcal/mole}$$

III-A-6 : Interprétation théorique

a) Terme électrostatique E C. COWLEY et J.R. PARTINGTON (12) ont mesuré le moment dipolaire du phtalimide dans le dioxanne Ils obtiennent, en debyes, :

$$\mu = 2,10 \text{ Debyes}$$

VAUGHAN (13) indique pour le dioxanne à 25°C la constante diélectrique

$$D = 2,28$$

En appliquant la formule III-44 nous obtenons

$$\mu_m = 1,5 \text{ Debyes}$$

Nous avons maintenant

III-63 $$A = Nez_B \frac{\mu_m}{r_*^2} (n^2 + 2) \cos \theta_* = -140 \text{ J } 10^3$$

ce qui nous donne

III-64 $$r_* = 1,7 (\cos \theta_*)^{1/2}$$

r étant évalué en Angströms.

L'équation III-64 définit une surface de révolution d'axe Δ, lieu du centre de l'ion OH^-, si l'on suppose celui-ci sphérique, la charge étant concentrée au centre de la sphère

Il est bien évident que cette approximation est trop rudimentaire. De plus, à d aussi courtes distances, la molécule de phtalimide ne se comporte pas comme un dipole : en fait la distribution des charges électriques et plus particulièrement des électrons mobiles crée un potentiel dont l'expression III-46 ne fournit qu'une approximation. Il faudrait de plus tenir compte de la polarisabilité, non nulle, de la molécule de phtalimide

Aussi nous n'accorderons pas à l expression III-64 une valeur importante. Elle nous permettra seulement de remarquer que l'ion approche le phtalimide du coté positif du dipole puisque cos θ doit être positif et que nous avons orienté Δ dans le sens + → . Elle nous fournit de plus un ordre de grandeur satisfaisant de r_*.

En raison de ces considérations il nous semble vraisemblable que, dans le complexe de transition, l'ion OH^- et la molécule ne sont pas coplanaires. L'ion attaquerait le carbone du cycle dans la région opposée aux liaisons C = O et C = N

b) Variation d'enthalpie interne : Dans notre conception le terme électrostatique correspond à l'approche des réactifs d'une distance infinie aux positions qu'ils occupent respectivement dans le complexe de transition La variation d'enthalpie interne correspondra au contraire aux variations d'énergie électronique ou d'énergie de liaison

Nous passons de l'état initial

-molécule de phtalimide, ion OH^- solvaté, distance infinie

à l'état de transition

-molécule de phtalimide et ion OH^- liés par une liaison σ

Dans l'état initial nous avons

III-65 $$W_i = w_i + W_{el} + W_i' + W_s$$

expression dans laquelle

W_i est l'énergie des liaisons σ de la molécule de phtalimide

W_{el} est l'énergie des électrons mobiles de la molécule de phtalimide

W_i' est l'énergie de la liaison O-H dans l'ion

W_s est l'énergie de solvatation de l'ion OH^-

Nous admettrons que, dans l'état de transition, les énergies W_i et W_i' n'ont pas varié

Nous aurons donc

III-66 $$W_* = W_i + W_{el,*} + W_i' + W_{C-O}$$

expression dans laquelle W_{el*} est l'énergie des électrons mobiles dans le complexe de transition

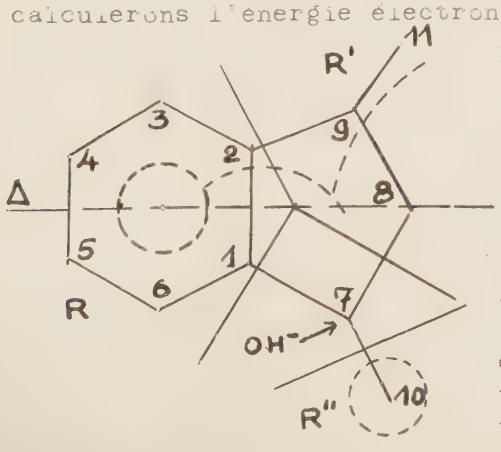
Nous calculerons cette énergie par une adaptation à la méthode L C M O de la methode de WHELAND (14) Cet auteur calcule l'énergie de polarisation d'une molécule conjuguée par le procédé suivant

Il calcule préalablement l'énergie électronique de la molécule conjuguée par la méthode L C A O

Il supprime dans le déterminant séculaire la ligne et la colonne correspondant à l'atome étudié Il obtient ainsi une nouvelle équation séculaire dont la résolution fournit n-1 orbitales sur lesquelles il dispose les électrons mobiles utilisables

-L'énergie électronique de l'état polarisé est alors égal à la somme des energies des niveaux occupés et l'énergie de polarisation est la différence de cette énergie et de l'énergie électronique de la molécule initiale

Dans le calcul L C M O nous supprimerons l'atome attaqué et nous calculerons l'énergie électronique du reste de la molécule



Nous prendons pour région R le cycle hexagonal en lui attribuant les mêmes paramètres que dans l'étude du phtalimide Nous obtiendrons des orbitales identiques (voir p 15). La région R' sera constituée par les atomes 8, 9, et 11 dont les paramètres seront identiques à ceux que nous avions employés dans l'étude du phtalimide (voir p 15).

Enfin la région R'' sera constituee par l'atome 10 seul. Cet atome ne sera pas conjugué avec le reste de la molécule mais ses électrons mobiles interviendront dans le calcul de l'énergie de polarisation

Nous avons obtenu pour R les orbitales

E_n	c_9^n	c_8^n	c_{11}^n
$\alpha + 2,579\ \beta$	0,618	0,410	0,670
$\alpha + 0,950\ \beta$	0,114	0,760	0,640
$\alpha - 229\ \beta$	0,778	0,451	-0,435

Nous avons tenu compte, dans le calcul L.C.M.O. de la région R + R', de deux quasi-dégénérescences, celle des niveaux R_2 et R_3, et celle des niveaux R_4 et R_5. Nous avons obtenu les orbitales suivantes, pour le complexe entier

n	G_n	Forme
1	$\alpha + 2,713\ \beta$	$0,141\ \phi_1 + 0,299\ \phi_2 + 0,142\ \phi_3 + 0,122\ \phi_4 - 0,024\ \phi_5 + 0\ 079\ \phi_6 + 0,379\ \phi_8 + 0,571\ \phi_9 + 0,619\ \phi_{11}$
2	$\alpha + 1,958\ \beta$	$0,382(\phi_1 + \phi_2) + 0,391(\phi_3 + \phi_6) + 0,390(\phi_4 + \phi_5) - 0,144\ \phi_8 - 0,144\ \phi_9 - 0,234\ \phi_{11}$
3	$\alpha + 1,260\ \beta$	ϕ_{10}
4	$\alpha + 1,087\ \beta$	$0,175(\phi_1 - \phi_2) - 0,353(\phi_3 - \phi_6) - 0,177(\phi_4 - \phi_5) + 0,116\ \phi_8 + 0,620\ \phi_9 + 0,477\ \phi_{11}$
5	$\alpha + 0,988\ \beta$	$0,505(\phi_1 + \phi_2) + 0,001(\phi_3 + \phi_6) - 0,495(\phi_4 + \phi_5)$
6	$\alpha + 0,873\ \beta$	$-0,298\ \phi_1 - 0,472\ \phi_2 - 0,185\ \phi_3 + 0,273\ \phi_4 + 0,211\ \phi_5 + 0,449\ \phi_6 + 0,437\ \phi_8 + 0,066\ \phi_9 + 0,368\ \phi_{11}$
7	$\alpha - 0,476\ \beta$	$0,169(\phi_1 + \phi_2) - 0,335(\phi_3 + \phi_6) - 0,167(\phi_4 + \phi_5) + 0,592\ \phi_8 - 0,398\ \phi_9 - 0,396\ \phi_{11}$
8	$\alpha - 1,007\ \beta$	$0,500(\phi_1 - \phi_2) - 0,000(\phi_3 - \phi_6) - 0,500(\phi_4 - \phi_5)$
9	$\alpha - 1,737\ \beta$	$0,090\ \phi_1 - 0,466\ \phi_2 - 0,084\ \phi_3 - 0,136\ \phi_4 + 0,424\ \phi_5 + 0,351\ \phi_6 - 0,301\ \phi_8 + 0,520\ \phi_9 - 0,291\ \phi_{11}$
10	$\alpha - 2,093\ \beta$	$0,387(\phi_1 - \phi_2) + 0,382(\phi_3 - \phi_6) - 0\ 380(\phi_4 - \phi_5) - 0,130\ \phi_8 - 0,296\ \phi_9 - 0\ 105\ \phi_{11}$

Nous disposerons de 12 électrons mobiles fournis

- 6 par la région R
- 4 par la région R'
- 2 placés sur l'oxygène 10

L'énergie électronique du complexe, W_{el*}, s'élèvera donc à

$$W_{el*} = 12\ \alpha + 17,758\ \beta$$

Les équations III-65 et III-66 nous conduisent à l'expression suivante de ΔH_m

III-67 $\Delta H_m = W_* - W_i + W_{el*} - W_{el} - W_s - W_C - C$

Si nous admettons pour β la valeur -18 ± 2 kcal/mole nous obtenons

$$W_{el*} - W_{el} = -2,956\beta = 53 \pm 5 \text{ kcal/mole}$$

FAJANS (15) indique pour l'énergie de solvatation de l'ion OH^-

$$W_s = 86 \text{ kcal/mole}$$

PAULING (16), SYRKIN (17) et COATES et SUTTON (18) indiquent pour l'énergie d'une liaison C–O les valeurs suivantes*

PAULING	70	kcal/mole
SYRKIN	75	kcal/mole
COATES et SUTTON	74,1	kcal/mole

Nous prendrons une valeur moyenne

$$W_{C-O} = 73 \pm 3 \text{ kcal/mole}$$

L'équation III–67 devient alors,

III–68 $$\Delta H_m = 53 \pm 5 - 86 + 73 \pm 3$$
$$= 40 \pm 8 \text{ kcal/mole}$$

L'accord est ici excellent. Il vérifie les hypothèses que nous avions faites sur le complexe de transition. Il ne faut toutefois pas perdre de vue les hypothèses que nous avons formulées, à savoir

- constance des énergies W_1 et W'_1.
- absence de déformation du squelette du phtalimide dans le complexe de transition, absence qui se traduit dans nos calculs par la constance des paramètres d'échange des différentes liaisons.

Dans la mesure où ces hypothèses sont justifiées l'accord entre les valeurs calculée et expérimentale de ΔH_m possède une signification.

Les résultats obtenus tant dans l'interprétation du terme électrostatique que dans celle de la variation d'enthalpie interne nous semblent de nature à justifier nos hypothèses. Nous admettrons donc que l'hydrolyse du phtalimide se fait par une attaque du type Sn–2 sur l'un des carbones du cycle latéral, que le complexe de transition est caractérisé par une absence de déformation du squelette du phtalimide et qu'enfin il existe, dans ce complexe de transition une liaison localisée entre l'oxygène de l'ion OH^- et le carbone attaqué.

III–B : Etude cinétique de l'hydrolyse alcaline des phtalimides substitués

L'étude de l'hydrolyse alcaline des phtalimides substitués a été effectuée suivant la même technique expérimentale que l'étude de l'hydrolyse alcaline du phtalimide.

Nous admettrons que le mécanisme réactionnel est le même. A l'aide de l'équation III–27 nous obtiendrons une constante de vitesse globale qui sera la somme des deux constantes de vitesse correspondant aux deux points d'attaque.

Les expériences ont été effectuées aux températures suivantes 298° K, 308° K et 318° K. Les solvants utilisés étaient définis par les rapports r 0,30, 0,78 et 0,90.

III–B–1 : Résultats expérimentaux

Nous avons obtenu les constantes de vitesse globales suivantes :

*Nota : *Ces différences proviennent des valeurs admises par ces auteurs pour la chaleur de sublimation du carbone.*

Tableau III-3

Valeurs de $k_{exp.}$ en mole/litre, seconde

T	r	r	NO_2-3	NO_2-4	NH_2-3	NH_2-4	Cl-3	Cl-4	Br-3	Br-4
		0,30	150	65	0,44	1,7	17,5	14	25	17
298° K		0,78	52	32	0,16	0,50	7	7,8	8	5
		0,90	48	22	0,08	0,24	5,4	5	3,5	3
		0,30	500	175	0,70	2,3	42	32	48	47
308° K		0,78	250	60	0,31	1,0	13	11	20	13
		0,90	150	42	0,13	0,47	11	10	13	12
		0,30	1300	400	1,7	5,0	102	67	117	85
318° K		0,78	900	120	0,78	2,0	42	23	40	48
		0,90	750	80	0,30	0,80	22	20	25	25

L'erreur relative sur k_{exp} est égale à 10% dans tous les cas sauf celui du NO_2-3 phtalimide. Dans ce dernier cas en effet l'erreur relative atteint 15% en raison d'une baisse systématique de la constante de vitesse.

III-B-2 Interprétation des résultats expérimentaux

Nous interpréterons ces résultats à l'aide de l'équation de HAMMETT. Sous sa forme classique l'équation de HAMMETT s'écrit

III-68 $$\log k_x/k_H = \rho\sigma_x$$

et sa représentation graphique se fait en considérant σ comme variable et ρ comme un paramètre. L'équation III-68 définit alors un faisceau de droites

Cette représentation est mal commode dans les deux cas suivants

- la molécule porte deux substituants non couplés. Dans ce cas la relation de HAMMETT s'écrit

III-69 $$\log k_{x,y}/k_H = \rho(\sigma_x + \sigma_y)$$

La représentation classique exige alors que l'on fixe l'un des σ. Si l'on étudie une série de substituants il faudra tracer une famille de droites.

- la réaction peut se produire en plusieurs points équivalents sur la molécule non substituée et différenciés par une substitution. Dans ce cas, en admettant que l'équation de HAMMETT s'applique, nous pourrons écrire, pour chaque point d'attaque

III-70 $$k_{x,i} = \frac{1}{n} k_H \cdot 10^{\rho\sigma_{x,i}}$$

expression équivalente à III-68

La constante de vitesse globale sera

III-71 $$k_{exp\ x} = \Sigma_i k_{x,i} = \frac{1}{n} k_H \cdot \Sigma_i\ 10^{\rho\sigma_{x,i}}$$

soit finalement

III-72 $$\log (k_{exp,x}/k_H) = \log (\Sigma_i\ 10^{\rho\sigma_{x,i}}) - \log n$$

Si l'on désire représenter graphiquement III-72 en prenant toujours ρ pour paramètre et les σ comme variables on sera conduit à une représentation dans un espace à n + 1 dimensions

Nous prendrons au contraire ρ comme variable et les σ pour paramètres. Ces σ seront calculés théoriquement. Il est alors possible de calculer dans tous les cas la fonction

$$\log \left(\Sigma_i\ 10^{\rho\sigma_{xi}}\right)$$

en fonction de ρ

Une telle représentation est rendue possible parce que ρ est indépendant du point d'attaque si ces points d'attaque sont tous équivalents dans le cas du dérivé non substitué. Nous avons montré que l'on pouvait alors calculer ρ uniquement à partir d'expérience sur le dérivé non substitué. (Voir section II)

Nous représenterons donc la relation de HAMMETT en prenant en abscisse ρ et en ordonnée $\log (k_{exp,x}/k_H)$. A l'aide des σ_{xi} calculés nous tracerons les courbes définies par la relation III-72

Nous calculerons ensuite les valeurs de ρ correspondant aux différentes conditions expérimentales à partir des résultats expérimentaux relatifs au dérivé non substitué. Ces valeurs définiront des droites parallèles à l'axe des ordonnées. Ces droites couperont les courbes obtenues à l'aide de III-72 en des points qui devront correspondre aux valeurs expérimentales.

Les expériences relatives aux différents dérivés substitués nous fourniront les valeurs expérimentales du logarithme du rapport de la constante de vitesse correspondant au dérivé substitué à la constante de vitesse du dérivé non substitué. Ces valeurs définiront, sur les droites parallèles à l'axe des ordonnées, des points expérimentaux.

Nous comparerons les positions relatives de ces points expérimentaux et des intersections des droites parallèles à l'axe des ordonnées et des courbes définies par III-72. Leur superposition entrainera la vérification de la relation de HAMMETT.

a) Calcul des valeurs de ρ : nous tirerons ρ de

III-73 $$\rho = \frac{1}{RTK}(1 + f)$$

en prenant $k = 0,1$ et $f = \frac{140}{44}$ nous obtenons

III-75 $$\rho = \frac{210}{T}\left(2 + \frac{32}{2D + 2}\right)$$

L'erreur absolue sur ρ, 0,1, est supérieure à la variation de avec la température pour un solvant donné. Nous prendrons donc

r	=	0,30	0,78	0,90
ρ	=	1,6	1,75	1,80

b) Calcul des valeurs des σ

Ces valeurs seront calculées par la méthode L.C.M.O., la région R étant le complexe de transition calculé précédemment et la région S le substituant. Nous obtenons ainsi

Tableau III – 4

CALCUL THEORIQUE DES CONSTANTES σ.

Substituant	$(W_X - W_H)$ molécule		$(W_X - W_H)$ complexe	$(W_X - W_H)_c - (W_X - W_H)$	σ
		3	4 α 6 134 β	-0 60 β	1,08
NO–3 2	4 α + 6,734 β				
		–6	4 α + 6,426 β	–0,31 β	0,56
		–4	4 α + 6,354 β	–0,40 β	0,72
NO–4 2	4 α + 6,758 β				
		–5	4 α + 6,374 β	–0,38 β	0,68
		-3	2 α + 2,012 β	0,33 β	-0,59
NH–3 2	2 α + 1,678 β				
		–6	2 α + 2,102 β	0,42 β	0,76
		4	2 α + 2,246 β	0,17 β	-0 31
NH–4 2	2 α + 2,078 β				
		–5	2 α + 2,340 β	0,26 β	–0,47
		-3	2 α - 1,178 β	-0,24 β	0,42
Cl–3	2 α + 1,422 β				
		–6	2 α + 1,288 β	–0,13 β	0,22
		-4	2 α + 1,296 β	–0,18 β	0,32
Cl–4	2 α - 1,476 β				
		–5	2 α + 1,436 β	–0,04 β	0,07
		-3	2 α + 0,796 β	–0,25 β	0,46
Br–3	2 α + 1,048 β				
		–6	2 α - 0,918 β	-0,13 β	0,24
		-4	2 α + 0,904 β	–0,23 β	0,42
Br–4	2 α + 1,138 β				
		–5	2 α + 1,136 β	–0,00 β	0,00

c) Calcul de la fonction $\log (\Sigma_1 10^{\rho\sigma_{x,i}}) - \log 2$ Nous avons calculé cette expression à l'aide des σ précédemment calculés. Nous avons obtenu

Tableau III – 5

VALEURS NUMERIQUES DE Log $(\Sigma_i 10^{\rho\sigma_{x,i}})$ – Log 2

Substituant	ρ = 1,0	1,5	1,6	1,7	1 8	2,0
NO–3 2	0,89	1,39	1,49	1,59	1,68	1,90
NO–4 2	0,70	1,06	1,12	1,18	1,26	1,40
NH–3 2	–0,68	-1,00	-1,06	-1,12	–1,19	-1,31
NH–4 2	–0,37	–0,55	–0,61	–0,64	–0,68	–0,75
Cl–3	0,33	0,52	0,54	0,57	0,62	0,68
Cl–4	0,22	0,33	0,36	0,38	0,42	0,46
Br–3	0,36	0,55	0,60	0,63	0,67	0,78
Br–4	0,26	0,42	0,46	0,49	0,53	0,60

d) Valeurs expérimentales de log $(k_{exp,X}/k_H)$: Puisque nous avons admis pour chaque solvant une valeur de ρ indépendante de la température nous ne disposons, pour chaque solvant, que d'une seule valeur dans le tableau III-5. Nous déterminons donc pour chaque solvant la valeur moyenne de log $(k_{exp,X}/k_H)$ Nous obtenons

Tableau III - 6

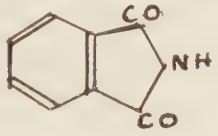
Moyenne des valeurs expérimentales de log $(k_{exp,X}/k_H)$ dans chaque solvant

Substituant	r = 0,30	r = 0,78	r = 0,90
NO-3 2	1,5 ± 0,2	1,7 ± 0,2	1,9 ± 0,2
NO-4 2	1,1 ± 0,1	1,1 ± 0,1	1,3 ± 0,1
NH-3 2	-1,2 ± 0,2	-1,1 ± 0,2	-1,1 ± 0,2
NH-4 2	-0,7 ± 0,1	-0,6 ± 0,1	-0,6 ± 0,1
Cl-3	0,5 ± 0,1	0,5 ± 0,1	0,7 ± 0,1
Cl-4	0,3 ± 0,1	0,5 ± 0,1	0,5 ± 0,1
Br-3	0,6 ± 0,1	0,6 ± 0,1	0,7 ± 0,1
Br-4	0,4 ± 0,1	0,5 ± 0,1	0,6 ± 0,1

III-C : Conclusion

En conclusion de notre étude nous résumerons nos arguments en faveur d'un mécanisme $S_N{}^{-2}$ pour l'hydrolyse des phtalimides. En effet

- Nous avons montré que l'échelon déterminant la vitesse de réaction est l'échelon bimoléculaire



+ OH^- →

- L'ion OH^- est un réactif nucléophile. Le groupe déplacé est lié au carbone attaqué par l'atome d'azote et celui-ci dispose d'un doublet libre La réaction présente donc bien un caractère nucléophile.

- Le complexe de transition que nous avons postulé, qui permet de calculer une valeur théorique en accord quantitatif avec la valeur expérimentale de ΔH_m, et dont la structure est en accord avec le terme électrostatique expérimental, possède une configuration correspondant à celle du complexe de transition admis par INGOLD (19) pour un mécanisme S_N2.

Dans le complexe les électrons mobiles de la liaison C-O se porteraient sur l'atome d'oxygène. Celui-ci possèderait ainsi 3 doublets non partagés. Ces doublets ont une symétrie π et sont dirigés suivant les axes Ox, Oy, Oz. L'un de ces doublets se trouve donc sur une orbitale ayant la même symétrie que les orbitales moléculaires du reste conjugué du complexe Cette orbitale ne sera pas conjuguée avec le reste du système mais elle devra cependant être comptée parmi celle-ci. Le complexe de transition que nous avons ainsi postulé aura la même équation séculaire que le complexe que nous aurions postulé si nous avions appliqué la méthode de WHELAND. Notre méthode de calcul est donc une traduction L.C.M.O. de la méthode de WHELAND

L'ensemble de ces arguments bimolécularité, caractère nucléophile, structure probable du complexe, nous permet de conclure à un mécanisme S_N2 pour l'échelon déterminant la vitesse de réaction. Cet échelon étant déterminé l'expérience cinétique ne peut pas nous permettre de pousser plus loin notre étude du mécanisme total. Nous proposerons toutefois le mécanisme suivant, qui nous semble vraisemblable

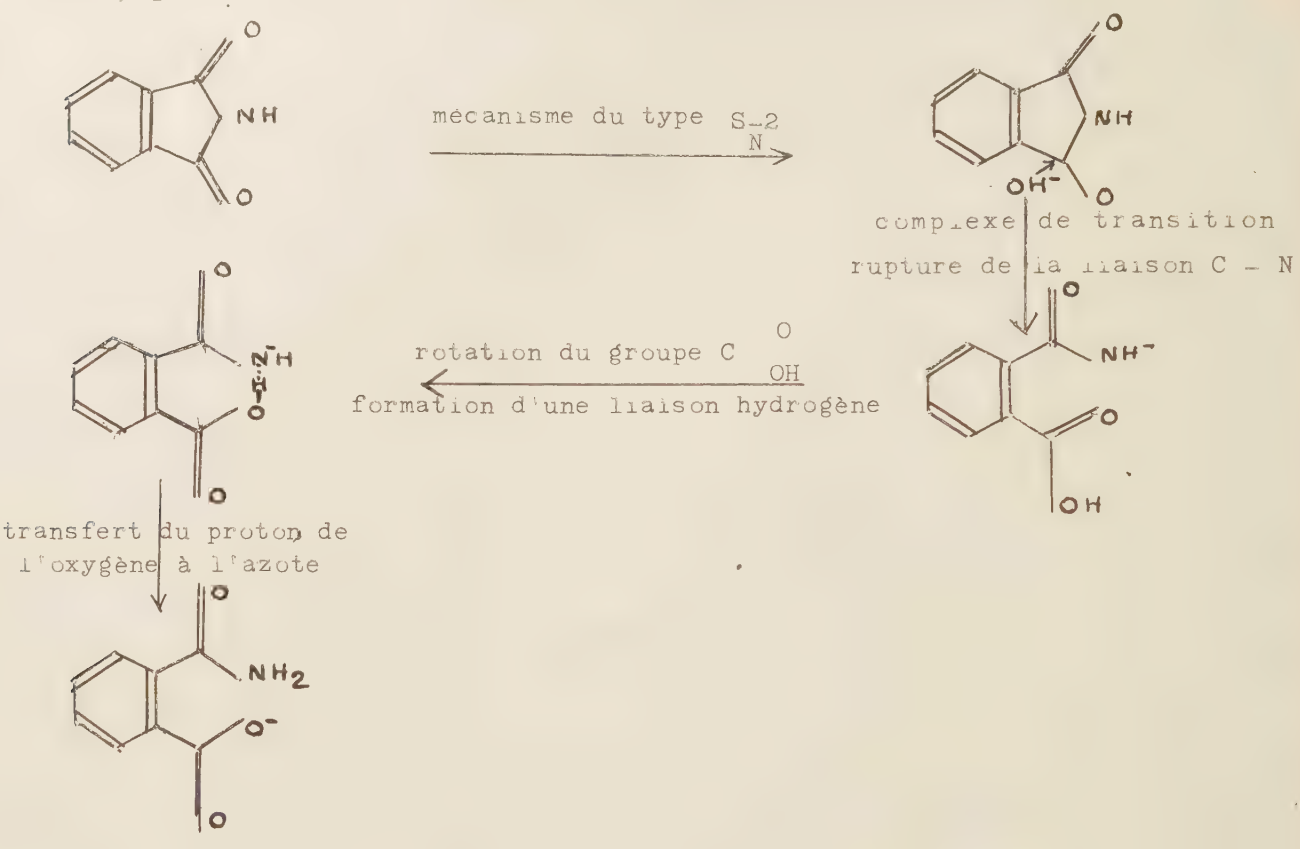
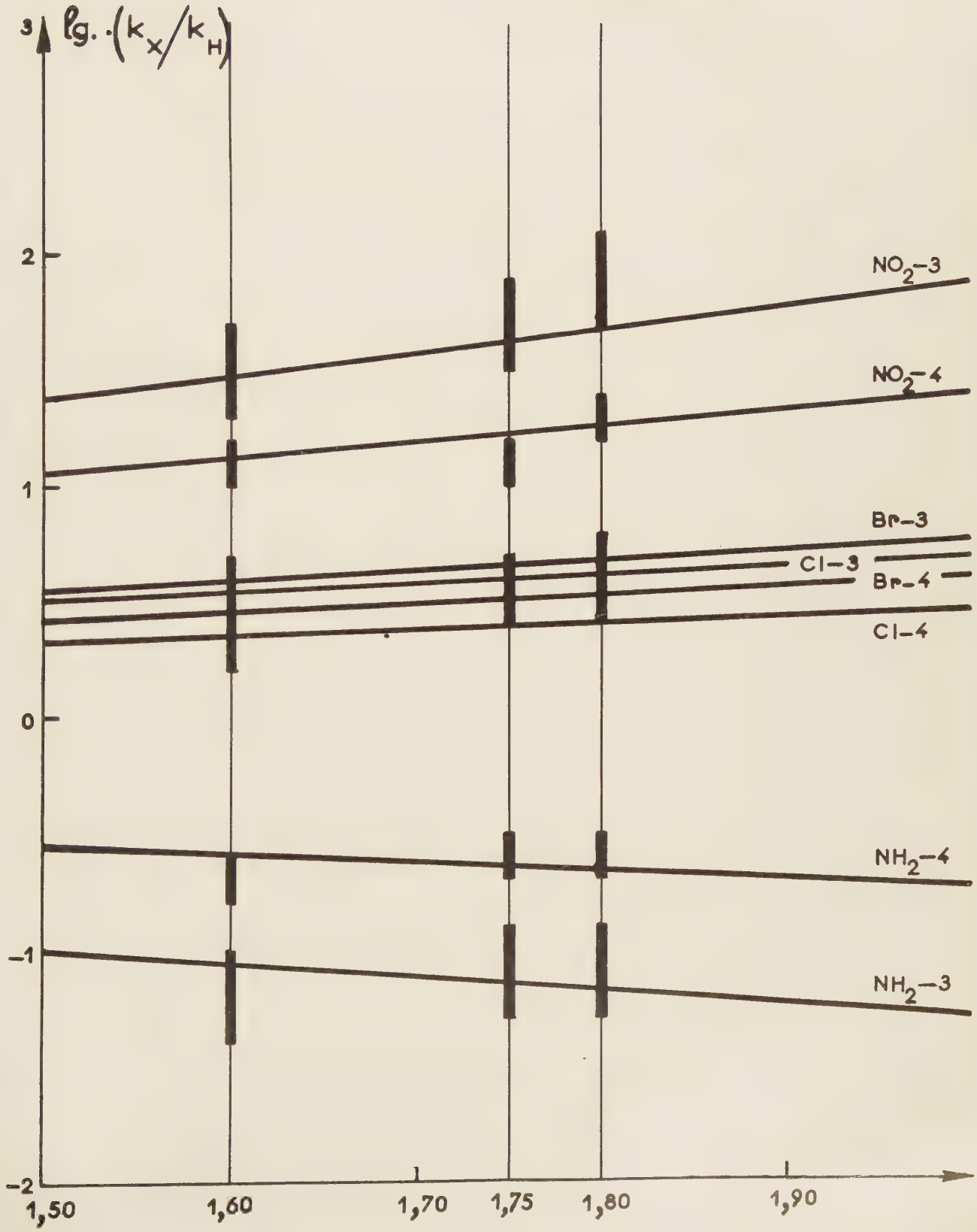


Figure III : Vérification de la relation de HAMMETT



Bibliographie de la section III

1 KORSHUNOV, MALKOVA et SHCHENNIKOVA Zhur. Fiz. Khim. 24 683-8 (1950)

2 LE TROUIT D.E.S Rennes 1956
également LE TROUIT et J TIROUFLET Compt rendus Ac. Sc. 241 (1952) 1955

3 H.F. WALTON et A A. SCHILT J. Am Chem. Soc 74 4495 (1952)

4 S.S.G. SIRCAR J. Chem. Soc. 1927 1252
voir également MIOLATTI Atti R Accad. Lincei 3 1 515 (1894)
5 11 375 (1896)

5 J. VENE et J. TIROUFLET Bull. Soc Chim France 1954 211

6 J VENE et J. TIROUFLET loc cit

7 GLASSTONE, LAIDLER et EYRING "The Theory of Rate Processes
McGraw-Hill (N - Y) 1941 p. 439 442

8 E.S. AMIS "Kinetics of chemical change in solution"
Macmillan (N. - Y.) 1949 p. 153 - 171

9 AKERLOF J. Am. Chem Soc. 48 3946 (1926)
49 2960 (1927)
50 1272 (1928)

10 AMIS, JAFFE et OVERMAN J Am. Chem. Soc 66 1823 (1944)

11 J.G. KIRKWOOD et F.H. WEISTHEIMER J. Chem. Phys. 6 506 (1938)
6 513 (1938)

12 E.C. COWLEY et J.R PARTINGTON J Chem Soc 1936 47 - 50

13 VAUGHAN Phil. Mag. 27 669 (1939)

14 G.W. WHEELAND J. Am. Chem. Soc. 64 900 (1942)

15 FAJANS Z. Phys. Chem. 104 101 (1923)

16 L. PAULING "The Nature of the Chemical Bond
Cornell N Y 1940

17 SYRKIN J. Phys. Chem. U R.S.S. 17 347 (1943)

18 COATES et SUTTON J Chem S. 1948 1187

19 C.K. INGOLD "STRUCTUREX and Mechanism in Organic Chemistry"
Cornell N Y 1953 p. 310 et 802

CONCLUSION

Au cours de cette étude nous avons cherché à déterminer l'influence d un substituant du cycle hexagonal sur deux aspects de la réactivité du cycle latéral des phtalimides la force acide et l hydrolyse alcaline

La préparation des phtalimides était connue et ne nous a posé aucun problème

En raison de l influence de l ionisation du solvant tant sur la force acide que sur l hydrolyse alcaline nous avons été amenés à etudier la variation de la constante relative à cet équilibre en fonction de la température et du titre alcoolique

Pour préciser les concentrations utilisables au cours des études physico-chimiques nous avons été conduits à mesurer les solubilités des phtalimides dans l'eau et à étudier la variation de la solubilité du phtalimide dans les mélanges hydroalcooliques en fonction du titre alcoolique. Nous avons effectué pour cette étude 49 mesures de solubilité.

Puis nous avons calculé les diagrammes des phtalimides par la méthode L C.M O. ce qui nous a permis de prévoir les points d attaque probables pour une reaction se faisant sur le cycle hexagonal

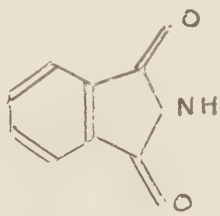
Au cours de notre étude de la force acide nous avons effectué 91 mesures de pK Ces résultats expérimentaux nous ont permis de vérifier expérimentalement les conclusions de notre étude thermodynamique relative à l influence d un solvant hydroalcoolique la variation d énergie libre correspondant à l'équilibre d'ionisation est bien une fonction inverse de la constante diélectrique macroscopique du solvant. Nous avons déduit de nos expériences, pour chaque phtalimide, une série de grandeurs thermodynamiques que nous avons pu calculer théoriquement à l'aide de l'équation de HAMMETT et des grandeurs correspondantes relatives au dérivé non substitué. Pour ce calcul nous avons dressé les diagrammes des ions phtalimides Par comparaison des énergies électroniques de ces ions et des énergies électroniques des phtalimides nous avons déduit les valeurs des constantes σ L accord entre les valeurs expérimentales et théoriques des termes électrostatiques et des variations d enthalpie interne est bon Dans le cas de la force acide le calcul théorique des constantes σ et l application de la relation de HAMMETT permettent une prevision quantitative de l influence du substituant

Nous avons adopté pour l etude de la cinétique de l hydrolyse alcaline la technique classique des fioles simultanees

Nous avons déterminé les zones de virages des indicateurs envisagés dans les différents solvants employés afin d éviter les zones tampon dûes tant au phtalimide qu'aux acides phtalamiques formes

En nous plaçant dans des conditions rigoureusement équivalentes pour tous les phtalimides nous avons effectué 88 expériences definitives précédées d une centaine d expériences preliminaires

Les resultats de ces expériences ainsi que les données de la littérature nous ont permis de faire un choix entre diverses hypothèses et de déterminer la nature de la réaction imposant son ordre au mécanisme d'hydrolyse. Cette réaction serait la réaction bimoléculaire



+ OH

Cette réaction correspond à l'interaction d'un ion et d'un dipole. Nous avons formulé une théorie de ce type de réaction. Cette théorie est une modification de la théorie de AMIS et JAFFE. Elle est en accord avec les résultats expérimentaux que nous avons rencontrés dans la littérature. Nous avons établi une équation montrant que l'énergie libre d'activation d'une reaction ion-dipole est une fonction de la force ionique du milieu, de sa constante diélectrique, du moment dipolaire et de la polarisabilité ou de l'indice de réfraction interne de la molécule dipolaire ainsi que de la configuration spatiale du complexe de transition. Cette équation s'écrit

$$\Delta F^{\neq} - \Delta F^{\neq}_{m} = NeZ_B \frac{\mu_m}{r^2_{\neq}} \cdot m^2 \cdot 2 \cdot \cos\theta_{\neq} \left\{ \frac{1}{2D \cdot n^2} \quad \frac{1}{2D\ n^2} \left[1 \quad \frac{Da(1-\kappa a)}{2D^2\ n^2} \cdot r^2_{r_{\neq}} \cdot (a\ r_{\neq}) \right] \right\}$$

Nos résultats expérimentaux sont en accord avec cette théorie. Nous avons pu ainsi déterminer le terme électrostatique et les variations d'entropie et d'enthalpie internes d'activation correspondant à l'hydrolyse du phtalimide. Ces données expérimentales nous ont conduits à postuler un complexe de transition en accord avec elles.

Ce complexe correspond à celui que postule la théorie de WHELAND pour le calcul des énergies de polarisation. Nous avons adapté la méthode de WHELAND au procédé de calcul L.C.M.O. A l'aide de cette méthode nous avons alors calculé l'énergie électronique des électrons mobiles de ce complexe OH^-, en supposant que le phtalimide n'est pas solvaté, et en admettant que le complexe de transition entraîne la formation d'une liaison localisée C O entre le phtalimide et l'ion hydroxyle nous avons pu vérifier quantitativement la variation d'enthalpie interne d'activation de la réaction d'hydrolyse alcaline du phtalimide.

L'étude cinétique de l'hydrolyse du phtalimide nous a donc fourni les renseignements suivants sur la réaction qui impose son ordre au mécanisme global.

Cette réaction est bimoléculaire.

Le réactif attaquant, l'ion hydroxyle, est un réactif nucléophile. Le groupement déplacé est lié à l'atome attaqué par un atome portant un doublet non partagé dans une liaison localisée. Donc la réaction possède un caractère nucléophile.

Le complexe de transition que nous avons étudié est également en accord avec l'hypothèse d'un mécanisme du type $S_N 2$.

Nous en avons conclu que le mécanisme de l'hydrolyse du phtalimide est un mécanisme du type $S_N 2$ et nous avons proposé pour l'ensemble du processus un schéma probable.

A l'aide du complexe de transition et par la méthode L.C.M.O. nous avons calculé les constantes σ_{xi} des différents substituants étudiés pour chacun des deux points d'attaques possibles. Les expériences relatives au dérivé non substitué nous ont fourni la constante ρ.

La représentation classique de la relation de HAMMETT est mal commode dans le cas des phtalimides. Elle conduirait à une image à trois dimensions. Nous avons donc modifié cette représentation en gardant la fonction $\log (k_X/k_H)$ mais en prenant maintenant ρ et non plus σ comme variable.

Avec cette représentation nous avons pu constater que la relation de HAMMETT s'applique bien à l'hydrolyse des phtalimides et que les valeurs calculées théoriquement des constantes σ permettent une interprétation quantitative des constantes de vitesse globales mesurées expérimentalement.

Ainsi donc, aussi bien dans le cas de la force acide que dans le cas de l'hydolyse alcaline, il nous a été possible d'interpréter quantitativement nos résultats expérimentaux par l'application de la relation de HAMMETT, sous sa forme classique, ou sous la forme que nous lui avons donnée, en déterminant ρ à partir d'expériences sur le dérivé non substitué et σ par des calculs théoriques. Ces deux calculs sont complètement indépendants l'un de l'autre. Ils sont également indépendants de toute expérience sur les dérivés substitués. Remarquons que la constante ρ semble entachée d'une plus grande erreur que la constante σ.

Dans le cas des séries conjuguées substituées vérifiant la relation de HAMMETT les grandeurs accessibles au calcul théorique sont les variations, avec la substitution des fonctions thermodynamiques ΔH_m et ΔF_{ext}. Ces fonctions sont toutes deux des fonctions linéaires de la différence des énergies des électrons mobiles relatives d'une part au composé final (cas d'un équilibre) soit au complexe de transition (cas d'une réaction).

Il sera donc possible, pour de telles séries, d'évaluer théoriquement ΔH_m, ΔF_{ext} et ΔS_m pour chacun des dérivés. En conséquence des expériences portant uniquement sur un seul de ces dérivés et des calculs purement théoriques permettront de calculer les constantes de vitesse et d'équilibre de toute la série.

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Application de la spectrophotimètrie ultra-violette et visible à la détermination des constantes d'ionisation en chimie organique.

Vu et approuvé
Rennes, le 12 Avril 1957
Pour le Doyen de la Faculté des Sciences
le délégué
R. POISSON

Vu et permis d'imprimer : 24/IV/1957
Le Recteur de l'Académie de Rennes

P. HENRY